

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

Pour Obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

MUHIE RASOUL HAMOUD

SUJET : *Etudes de polyamides optiquement actifs.
Synthèse, dispersion rotatoire et interactions
avec les sels minéraux en milieu méthanolique.*

soutenue le, Juillet 1971 devant la commission d'examen

M. P. SIGWALT, Professeur à l'Université de PARIS VI Président

M. E. SELEGNY, Professeur à l'Université de ROUEN

M. C. QUIVORON, Maître de Conférences à l'Université PARIS VI

} Examineurs



THÈSE

PRESENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS VI

Pour Obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

par

MUHIE RASOUL HAMOUD

SUJET : *Etudes de polyamides optiquement actifs.*

*Synthèse, dispersion rotatoire et interactions
avec les sels minéraux en milieu méthanolique.*

soutenue le, Juillet 1971 devant la commission d'examen

M. P. SIGWALT,	Professeur à l'Université de PARIS VI	Président
----------------	--	-----------

M. E. SELEGNY,	Professeur à l'Université de ROUEN	} Examineurs
M. C. QUIVORON,	Maître de Conférences à l'Université PARIS VI	



1890

THÈSE

UNIVERSITÉ DE PARIS

LE GÉNÉRAL DE LA FAMILLE

UNIVERSITÉ DE PARIS



UNIVERSITÉ DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS

UNIVERSITÉ DE PARIS

au peuple irakien tout entier à la nation arabe

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de la FACULTE DES SCIENCES DE ROUEN en collaboration avec le Laboratoire de Chimie Organique Structurale de la FACULTE DES SCIENCES DE PARIS.

Je souhaite exprimer ma grande reconnaissance et mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur J. WIEMANN qui a bien voulu m'accepter dans son laboratoire et m'introduire auprès de Monsieur le Professeur SELEGNY.

Je prie Monsieur le Professeur SELEGNY, Directeur du Laboratoire, de bien vouloir trouver ici l'expression de ma plus profonde reconnaissance pour m'avoir proposé ce sujet de recherches et pour m'avoir montré les voies de sa réalisation.

Je me sens très honoré que Monsieur le Professeur P. SIGWALT ait consenti à présider ce jury. Je le prie d'accepter mes plus vifs remerciements.

Mes très vifs remerciements s'adressent également à Monsieur le Professeur QUIVORON qui a bien voulu accepter de juger ce travail.

Je tiens aussi à remercier Monsieur N. THOAI, docteur ès Sciences, pour les précieux conseils qu'il a bien voulu me donner ; qu'il trouve ici l'expression de mes remerciements les plus sincères.

Que mon collègue et ami, Michel VERT, Docteur ès Sciences, dont j'ai apprécié l'esprit d'équipe et dont les conseils m'ont été si fructueux pour réaliser ce travail, trouve ici mes très vifs remerciements et toute ma sympathie.

L'amitié de mes collègues G. MULLER, docteur ès Sciences et J.C. FENYO, docteur-ingénieur, m'a particulièrement touché dans les heures difficiles de mise en forme de ce travail ; qu'ils soient assurés ici de mon amicale reconnaissance.

Je remercie ici tous mes camarades du Laboratoire pour la sympathie et l'amitié qu'ils m'ont sans relâche témoignées et dont je n'oublierai pas l'aide précieuse.

Ma gratitude va enfin à l'A.S.T.E.F. et la Délégation Générale de la Recherche Scientifique et Technique pour l'aide matérielle sans laquelle je n'aurais pu effectuer ce travail.

Madame Michèle LONGUEMARE mérite mon amitié et ma sympathie pour avoir dactylographié cet ouvrage.

DEFINITIONS ET ABREVIATIONS

DEFINITIONS

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{\alpha_{\text{obs}} \times 10^2}{l \times c} \quad \text{pouvoir rotatoire spécifique}$$

ou t = température

λ = longueur d'onde

α_{obs} = angle de rotation lu

l = trajet optique

c = concentration en g/100cm³

1) Petites molécules

$$[\Phi]_{\lambda}^t = [\alpha]_{\lambda}^t \times \frac{M}{100} \quad \text{pouvoir rotatoire moléculaire}$$

M = masse moléculaire

2) Macromolécules

$$a) [m]_{\lambda}^t = [\alpha]_{\lambda}^t \times \frac{M'}{100} \quad \text{pouvoir rotatoire par motif}$$

M' = masse du motif moyen

$$b) [m']_{\lambda}^t = [\alpha]_{\lambda}^t \times \frac{M'}{100} \times \frac{3}{n^2 + 2} \quad \text{pouvoir rotatoire spécifique réduit par motif.}$$

n = indice de réfraction

ABREVIATIONS

Poly(-)Me,2-10	Polysébacamide de (-) diamino-1,2 propane
Poly(-)Me,2-6	Polyadipamide de (-)diamino-1,2 propane
Poly(-)Me,2-4	Polysuccinamide de (-)diamino-1,2 propane
(-)DCAP	N,N' dicaproyl (-)diamino-1,2 propane composé modèle

N O T E : Les signes $(-)$, $(+)$ caractérisent le signe du pouvoir rotatoire de la diamine dans le benzène. Le racémique est représenté par l'abréviation $(\pm)$.

I N T R O D U C T I O N

Les recherches dans le domaine des polymères optiquement actifs de synthèse font, depuis une décennie, l'objet d'un effort particulier de la part des chercheurs en raison, d'une part de l'influence de la chiralité sur les propriétés physiques et mécaniques des macromolécules et, d'autre part, des renseignements sur leurs conformations en solution que l'on peut déduire de l'analyse de leur activité optique.

Dans la plupart des cas malheureusement, les relations entre conformations et propriétés optiques n'ont été abordées que d'une manière qualitative. Un traitement théorique de l'activité optique des polymères n' a été développé que dans le cas où il existe de fortes interactions entre les groupes chromophores situés dans la chaîne principale.

De telles interactions se rencontrent pour les poly- α -amino-acides mais il n'existe aucune certitude en ce qui concerne les polymères synthétiques.

Les interprétations données aux résultats expérimentaux obtenus par analyse spectrale (absorption UV, DRO et DC) des polymères optiquement actifs se ressentent de ces incertitudes par leur diversité et parfois leur manque de rigueur.

Au laboratoire, VERT (1) a abordé le domaine des polymères optiquement actifs en étudiant les polycondensats de la N-tosyl L-tyrosine et du formaldéhyde synthétisés en milieu acide et en milieu basique. Il a tout d'abord analysé l'activité optique de ces macromolécules par les méthodes employées, avec succès, pour les

polymères biologiques. Il a en particulier mis en évidence une ressemblance entre les dispersions rotatoires (DRO) des poly (N-tosyl L-tyrosine-formaldéhyde) et celles des poly- α -amino-acides en hélice et en pelotes statistiques (2).

Néanmoins, par une étude structurale approfondie, fondée en grande partie sur l'activité optique, il a montré que le comportement particulier du polymère préparé en milieu acide n'avait pas pour origine principale une conformation hautement régulière mais seulement une réaction secondaire conduisant à un copolymère statistique (3).

En fait, il est apparu à la suite de ces travaux qu'un certain nombre d'autres situations peuvent conduire à des activités optiques semblables à celles des poly- α -amino-acides.

La multiplicité de ces cas condamnent l'interprétation qui consiste à considérer, sans autre forme de démonstration, les courbes de DRO complexes comme la manifestation d'une structure secondaire ordonnée en solution. Elle ouvre, par contre, la porte à l'utilisation de l'activité optique comme moyen de détection de phénomènes qui touchent directement les macromolécules tels que des interactions avec les solvants, les petites molécules, les ions et même les macromolécules et qui sont la source de modifications au niveau des transitions électroniques des chromophores et par conséquent, de l'activité optique qui en résulte.

Le choix de ce type de polymère optiquement actif présente l'avantage d'une part, d'éviter la présence de nombreuses transitions électroniques dans le motif monomère, ce qui simplifie les interpré-

tations et d'autre part, de minimiser les incertitudes dues à la mauvaise connaissance des chromophores, le chromophore carbonyle de la fonction amide étant un des mieux connus.

B I B L I O G R A P H I E

Jusqu'à présent, les travaux effectués sur les polyamides optiquement actifs, ont porté essentiellement sur les changements de propriétés liés à la chiralité, en particulier sur le point de fusion (4) et la cristallinité (5) et à la structure conformationnelle en solution (6 à 14).

La synthèse des polyamides optiquement actifs autres que les poly- α -amino-acides peut se réaliser par différentes voies qui conduisent à des polycondensats plus ou moins stéréoréguliers :

- polymérisation de lactames substitués (6,7,8)
- polycondensation d'amino-acides (13)
- polycondensation de diamines et de dérivés carboxyliques à carbones asymétriques (4, 5, 12, 16).

Les deux premières voies conduisent systématiquement à un enchaînement régulier à partir des énantiomères ; par contre, la troisième n'aboutit à une stéréorégulation que si les réactifs chiraux sont symétriques.

En effet, s'il n'y a qu'un carbone asymétrique dans un réactif portant deux fois la même fonction, ces deux fonctions ne sont pas identiques et l'enchaînement peut alors se faire de façon aléatoire en tête à tête, tête à queue ou queue à queue, sans qu'on puisse le contrôler. Il en résulte un désordre peu favorable à l'établissement de structures secondaires en solution.

La plupart des auteurs ont essayé d'obtenir des polymères hautement stéréoréguliers afin de favoriser les chances de voir apparaître une conformation stable et notamment une conformation

hélicoïdale. Les moyens utilisés pour la détection de telles conformations sont fondés essentiellement sur les phénomènes liés à l'activité optique : dispersion de la rotation optique (DRO) et dichroïsme circulaire (DC).

Pour caractériser les courbes de DRO des polymères optiquement actifs et en particulier des polyamides, on a fait appel, la plupart du temps, à l'équation de DRUDE à un terme :

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{A^t}{(\lambda^2 - \lambda_c^2)}$$

qui caractérise les dispersions simples par opposition aux dispersions complexes qui nécessitent une équation de DRUDE à plusieurs termes de la forme :

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \sum_{i=1}^n \frac{a_i \lambda_i^2}{(\lambda^2 - \lambda_i^2)} \quad \text{pour } \lambda \gg \lambda_i$$

où λ_i représente les longueurs d'onde des différentes transitions électroniques optiquement actives de la molécule.

On considère souvent que les polyamides qui montrent une dispersion rotatoire simple sont en pelotes statistiques. Par contre, ceux qui présentent une dispersion complexe sont supposés en hélice ou du moins sous une forme plus ou moins organisée en solution.

Ainsi les poly α , β , γ , δ -méthyl (8) et γ -méthyl ϵ -caprolactames (7) et les poly (R)(-) méthyl-3,5,6, poly -(S)-méthyl-4 heptanamide-7 (9) présentent des dispersions rotatoires simples. Par contre, des polyamides stériquement très encombrés préparés par OVERBERGER et ses collaborateurs montrent dans certaines conditions des dispersions complexes qui ont suggéré l'existence de conformations dissymétriques régulières (10-11).

Cette conception de l'activité optique des polyamides repose en grande partie sur les observations faites pour les poly- α -amino-acides qui présentent des dispersions rotatoires simples dans les solvants défavorables aux hélices et des dispersions complexes dans les solvants favorables.

Dans ce dernier cas, les courbes peuvent être représentées d'une manière satisfaisante par une équation de la forme :

$$[m']_{\lambda}^t = \frac{a_o \lambda_o^2}{\lambda^2 - \lambda_o^2} + \frac{b_o \lambda_o^4}{(\lambda^2 - \lambda_o^2)^2} \quad \text{proposée en 1956 par MOFFITT}$$

(18-19) et dont la constante b_o caractérise la forme hélicoïdale avec en particulier une valeur de -630 pour l'hélice α droite.

Cependant, cette équation n'est qu'un cas particulier de l'équation de DRUDE générale (17) de laquelle elle dérive par un développement en série de TAYLOR (20). Elle est purement spécifique et n'a de relations directes certaines avec la conformation macromoléculaire que pour les poly- α -amino acides.

Pour les autres polymères optiquement actifs, l'apparition d'une dispersion rotatoire complexe peut également avoir une conformation préférentielle pour origine mais il faut noter que dans la littérature il n'existe aucun exemple indubitable d'interactions excitoniques de chromophores dans les macromolécules de synthèse autres que les poly- α -amino-acides.

A la suite de ses travaux sur les polycondensats formophénoliques, VERT a signalé (1) que la DRO complexe d'un polymère optiquement actif peut avoir d'autres origines :

- réaction chimique conduisant à un copolymère dans lequel les motifs possèdent des DRO partielles de signes opposés.
- présence dans le motif de deux ou plusieurs transitions

électroniques optiquement actives de signes opposés modifiées par effet de solvant.

- association réversible de molécules ou d'ions inversant le signe de certaines transitions électroniques optiquement actives.

Le critère commun de ces différents cas est l'existence de DRO partielles de signes opposés.

L'équation de MOFFITT est également utilisable pour caractériser ces dispersions complexes. Les conclusions que l'on peut en déduire se résument à l'existence d'au moins une transition électronique optiquement active de signe opposé à celui des autres transitions. L'utilisation de l'équation de MOFFITT présente alors l'avantage de faire abstraction des transitions électroniques optiquement actives inaccessibles ou insoupçonnées situées dans l'UV lointain.

Dans ces conditions, le problème n'est donc plus de savoir s'il y a ou non une structure secondaire mais plutôt de déterminer l'origine exacte de la modification des transitions électroniques des chromophores portés par la macromolécule considérée.

Pour cela, *il est nécessaire de comparer les propriétés optiques de la macromolécule à celles d'une petite molécule modèle du motif monomère* placées dans les mêmes conditions. En effet, en absence de conformation préférentielle, il semble que, dans la majorité des cas étudiés (13) (21 à 27), l'activité optique de la macromolécule dépende principalement de celle de son motif monomère isolé, c'est-à-dire indépendant des motifs voisins. Cette simplification n'est, bien entendu, valable qu'en première approximation ; elle signifie simplement qu'en absence de structures secondaires régulières, les interactions entre motifs sont négligeables par

rapport à celles qui se produisent dans un arrangement régulier, hélice polypeptidique par exemple.

Compte tenu de ces remarques, nous avons entrepris l'étude du comportement de polyamides non stéréoréguliers en utilisant les phénomènes liés à l'activité optique comme moyens d'investigation et d'analyse.

Les polymères considérés ont été préparés par polycondensation interfaciale de dichlorures de diacides carboxyliques aliphatiques avec une diamine optiquement active portant un seul carbone asymétrique.

Cette solution, qui correspond à la troisième des méthodes de synthèse signalées précédemment permet l'obtention du désordre structural nécessaire pour pouvoir éliminer à priori toute possibilité de conformations préférentielles en solution.

Nous avons divisé ce mémoire en 5 chapitres :

- CHAPITRE I : Synthèse et caractérisation du polyamide (-)Me,2 - 10 et de son modèle (-)DCAP
- CHAPITRE II : Analyse de l'activité optique du poly (-)Me,2 -10
- CHAPITRE III : Etude de l'activité optique du modèle
- CHAPITRE IV : Interactions de CaCl_2 avec le modèle en solution et à l'état solide
- CHAPITRE V : Etude de l'interaction de CaCl_2 avec le polyamide à l'état solide.

C H A P I T R E I

SYNTHESE ET CARACTERISATION DU POLYAMIDE (-)Me,2-10 ET DE SON MODELE (-)DCAP

I - INTRODUCTION

Pour introduire un carbone asymétrique le long de la chaîne principale sans introduire de stéréorégularité, nous avons choisi de polycondenser les isomères d'une diamine portant un seul carbone asymétrique, le diamino-1,2 propane, avec quelques chlorures de diacides carboxyliques aliphatiques.

Cette diamine optiquement active, que l'on peut considérer comme un dérivé de l'éthylène diamine, fournit des polyamides du type (2- x) portant un groupe méthyle latéralement. C'est la raison pour laquelle nous avons représenté les polymères correspondants par l'abréviation poly(-)Me,2-x, le signe (-) indiquant le signe du pouvoir rotatoire $[\alpha]_D$ de l'amine de départ.

Les conditions opératoires ont été déterminées en tenant compte des renseignements réunis par MORGAN (28). Une partie de ce chapitre a déjà été publiée (29).

II - SYNTHESE

II.1 - Choix des intermédiaires

II.1.1 - Diamino-1,2 propane

La forme racémique de cette diamine est commerciale. Nous avons séparé l'isomère droit de l'isomère gauche par cristallisations fractionnées des d-tartrates diastéréoisomères en suivant le mode opératoire préconisé par DWYER et ses collaborateurs (30).

Par cette méthode, l'isomère lévogyre qui correspond au diastéréoisomère le moins soluble est obtenu facilement ; par contre, la séparation de l'isomère dextrogyre est plus délicate et nécessite le passage par un complexe de Co(III). Nous n'avons pas effectué cette dernière opération, l'isomère dextrogyre n'est donc que partiellement enrichi.

Le tableau I donne les pouvoirs rotatoires spécifiques des isomères obtenus, comparés à ceux de la littérature (30).

T A B L E A U I

Pouvoirs rotatoires spécifiques $[\alpha]_D^{25}$ des isomères (-) et (+) diamino-1,2 propane

Diamino-1,2 propane	$[\alpha]_D^{25}$ C=0,76 g/100cm ³	$[\alpha]_D^{25}$ Litt.
Lévogyre	-33,2° $\pm$ 0,5	-32,4° $\pm$ 0,4
Dextrogyre	+25,0° $\pm$ 0,5	+32,4° $\pm$ 0,4

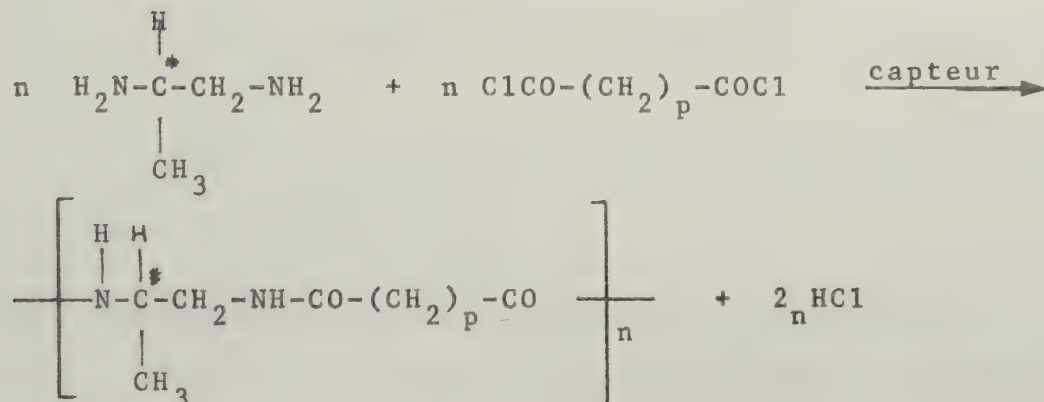
II.1.2 - Dichlorures carboxyliques aliphatiques

Nous n'avons considéré que les dichlorures carboxyliques aliphatiques du type $\text{ClCO}-(\text{CH}_2)_p-\text{COCl}$ afin de ne pas introduire dans la macromolécule d'autres chromophores (en particulier aromatiques) que le groupe carbonyle de la fonction amide. Des essais ont été réalisés avec des chlorures de succinyle (P=2), d'adipyle (P=4) et de sébacyle (P=8).

II.1.3 - Polycondensation

D'après MORGAN (28), la polycondensation interfaciale avec agitation donne les meilleurs résultats car elle permet d'obtenir des masses plus élevées et diminue la probabilité des réactions secondaires.

Dans ces conditions, la réaction s'écrit :



Les (-), (+) et ($\pm$) diamino-1,2 propane ont été polycondensés avec les dichlorures cités précédemment. Les résultats sont réunis dans le tableau II.

T A B L E A U II

Rendement et Analyse élémentaire des différents polyamides

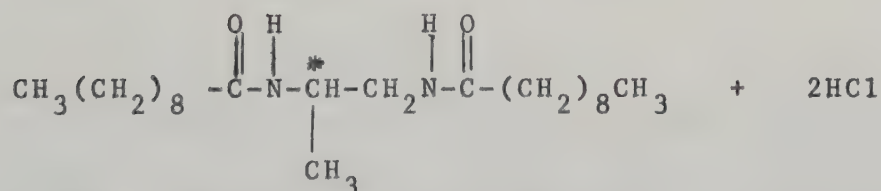
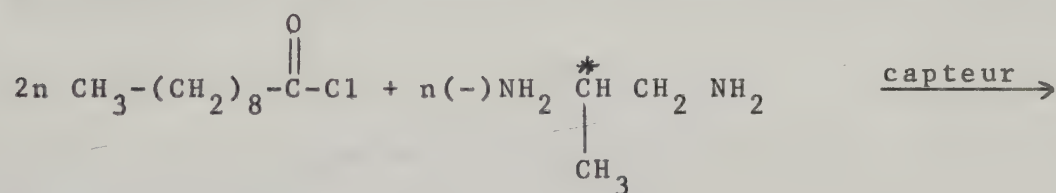
POLYAMIDE	RENDEMENT	C %		H %		N %	
		Cal	tr.	Cal	tr.	Cal	tr.
Poly($\pm$)Me, 2-4	2%	53,84	53,16	7,69	7,92	17,94	17,54
Poly($\pm$)Me, 2-6	38%	58,67	57,96	8,75	8,84	15,21	14,98
Poly($\pm$)Me, 2-10	98%	64,96	64,53	10,07	10,04	11,66	11,33
Poly(+)Me, 2-4	2,5%	53,84	53,10	7,69	7,95	17,94	17,38
Poly(+)Me, 2-6	40%	58,67	58,28	8,75	9,16	15,21	14,94
Poly(+)Me, 2-10	96%	64,96	63,60	10,07	10,12	11,66	11,23
Poly(-)Me, 2-4	2,6%	53,84	53,72	7,69	7,74	17,94	17,75
Poly(-)Me, 2-6	40%	58,67	58,36	8,75	8,97	15,21	14,96
Poly(-)Me, 2-10	98%	64,96	64,45	10,07	9,98	11,66	11,40

Le rendement augmente avec le nombre de CH_2 intermédiaires du dichlorure carboxylique. En effet, les dichlorures sont d'autant moins sensibles à l'hydrolyse que leur longueur augmente (31).

Parmi les polyamides préparés, nous avons retenu la série des poly Me,2-10.

III - SYNTHÈSE DU MODÈLE DU MOTIF DES POLY Me,2-10

Nous avons choisi le N,N' dicaproyl (-)diamino-1,2 propane (-)DCAP comme modèle du motif des poly (-)Me,2-10, ce qui se justifie par leurs ressemblances comme le montre le schéma :



(-)DCAP (N,N'dicaproyl (-)diamino-1,2 propane)

Comme le motif monomère, le modèle renferme deux fonctions amide situées de part et d'autre du carbone asymétrique, l'une d'elles est en α , l'autre est en β , et chacune d'elles portent une longue chaîne carbonée qui simule la partie aliphatique des macromolécules.

Le point de fusion et les résultats des analyses élémentaires sont présentés dans le tableau III.

T A B L E A U I I I

Caractérisation par analyse élémentaire et point de fusion du composé modèle N,N' dicaproyl (-)diamino 1,2 propane (-)DCAP

POINT de FUSION	ANALYSE ELEMENTAIRE					
	C%		H%		N%	
	Cal	tr.	Cal	tr.	Cal	tr.
138°C	72,52	72,48	12,04	12,04	7,32	7,42

IV - CARACTERISATION DES POLYAMIDES Me,2-10 et DE LEUR MODELE(-)DCAP

IV.1 - Solvants

Les polyamides sont des polymères qui ont une gamme de solvants restreinte.

Nous avons constaté que les poly Me,2-10 ne se dissolvent bien que dans l'acide formique à 98%, dans l'acide formique additionné d'un peu d'eau (maximum 40%) et dans l'acide formique additionné de sels minéraux.

Une autre série de solvants est constituée par les alcools tels que méthanol et éthanol saturés de sels minéraux solubles (KCl, CaCl₂). La dissolution dans ce type de solvant est plus lente, le polymère gonfle d'abord avant de se disperser.

Il en est de même dans le m-crésol et le mélange m-crésol dichloroéthane 3-1 dans lesquels la solubilisation ne devient complète qu'au bout d'un certain nombre d'heures.

Les solvants tels que DMF, DMSO, HMPT provoquent un gonflement plus ou moins important mais toujours sans dispersion.

Nous n'avons retenu pour nos études que les solvants donnant des solutions de polymères claires et limpides, ce qui n'est pas le cas dans l'acide sulfurique concentré pour lequel la solution est visqueuse et colorée.

Le composé modèle (-)DCAP est de son côté soluble dans une grande variété de solvants, notamment les alcools et tous les solvants des polymères. On peut donc facilement effectuer des études comparatives du modèle et de son homologue macromoléculaire.

IV.2- ABSORPTION IR

Sur la figure 1, nous avons représenté les spectres d'absorption IR du poly(-)Me,2-10 et du modèle (-)DCAP.

Mis à part l'élargissement des bandes dû à la nature macromoléculaire du polymère, on constate une grande ressemblance entre les deux spectres.

On trouve les principales bandes d'absorption des amides secondaires aliphatiques dont le détail est donné dans le tableau IV.

V - VISCOSITES

V.1 - Comparaison des viscosités des poly (-), (+), (-⁺)Me,2-10 dans divers solvants

Les mesures ont été faites dans les solvants déjà cités. Les résultats sont rassemblés dans le tableau V.

Les trois polymères préparés dans des conditions identiques possèdent des viscosités voisines dans un même solvant.

Par contre, d'un solvant à l'autre, $[\eta]^{25}$ d'un même polymère varient beaucoup.

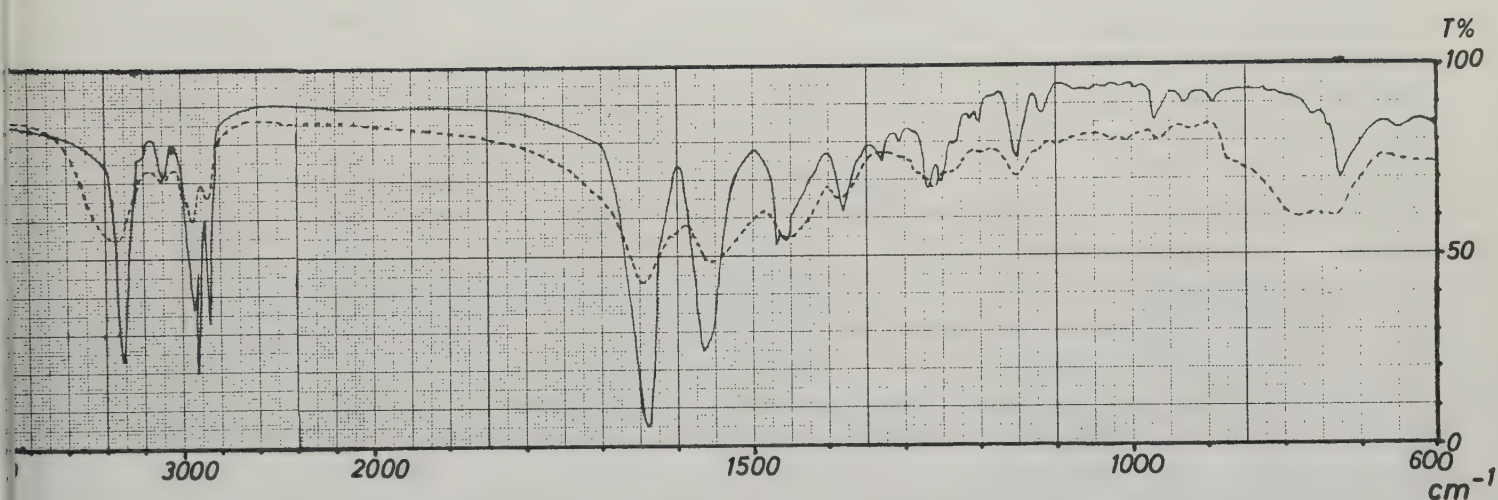


FIGURE 1 : Comparaison des spectres IR du poly(-)Me,2-10 -----
et du modèle (-)DCAP _____

Dans le méthanol additionné de sels minéraux, KCl et CaCl_2 , la viscosité intrinsèque d'un même polymère est plus grande en présence de CaCl_2 qu'en présence de KCl. Pour CaCl_2 elle ne semble pas varier d'une façon importante en fonction de la concentration en sel.

T A B L E A U IV

Identification des bandes IR du poly (-)Me,2-10 et de son modèle
(-)DCAP

Poly(-)Me,2-10 cm^{-1}	(-)DCAP cm^{-1}	IDENTIFICATION
3330	3305	Vibration de valence NH
3100	3100	Harmonique de la bande à 1550cm^{-1}
2950-2940	2950-2940	-CH ₃ vibration de valence -CH ₂ - asymétrique
2860	2860	-CH ₃ vibration de -CH ₂ - valence symétrique
1650	1640	Vibration de valence Amide I $\text{C}=\text{O}$
1550	1565	Amide II -C $\leftarrow$ N $\rightarrow$ H NH torsion C-N valen.
1450	1465-1455	-CH ₃ Déformation -CH ₂ - asymétrique
1378	1380	Déformation C-CH ₃ symétrique
1250	1265-1255	-C $\rightarrow$ N $\rightarrow$ H NH torsion C-N valence Amide III
1150	1150	-C-C-vibration de valence
700	725	Vibration NH hors du plan large -CH ₂ - en torsion

Le comportement viscosimétrique est apparu anormal dans l'acide formique très concentré où la variation de la viscosité réduite $\left(\frac{\eta_{sp}}{C}\right)$ en fonction de C n'est pas linéaire.

Nous avons approfondi notre étude dans ce solvant en effectuant des déterminations de viscosité dans HCOOH+formiate de

sodium ou $\text{HCOOH} + \text{H}_2\text{O}$ en quantité variable.

T A B L E A U V

Viscosités intrinsèques $[\eta]^{25}$ en dl/g des poly
($^{+}$), ($^{+}$), ($^{-}$) Me,2-10 dans divers solvants

Polymère Solvant $\downarrow$	Poly($^{+}$)Me,2-10	Poly($^{+}$)Me,2-10	Poly($^{-}$)Me,2-10
HCOOH 90%	0,35	0,34	0,34
m-crésol	0,55	0,52	0,49
m-crésol + dichloroéthane 3-1 v/v	0,56	0,52	0,51
MeOH+KCl saturé	0,32	0,30	0,30
MeOH + CaCl_2 0,48M	-	-	0,32
MeOH+ CaCl_2 1 M	-	-	0,40
MeOH+ CaCl_2 2M	0,42	0,41	0,40

V.2 - Viscosités dans l'acide formique

V.2.1 - Acide formique à 98%

Dans l'acide formique pur, on observe un comportement caractéristique des polyélectrolytes qui s'explique par la réaction de protonation :



On note une augmentation de la viscosité réduite lorsque la dilution croît, ce qui traduit une variation du volume hydrodynamique du polyion en accord avec les répulsions de charges qui doivent apparaître par le transfert de proton (figure 2).

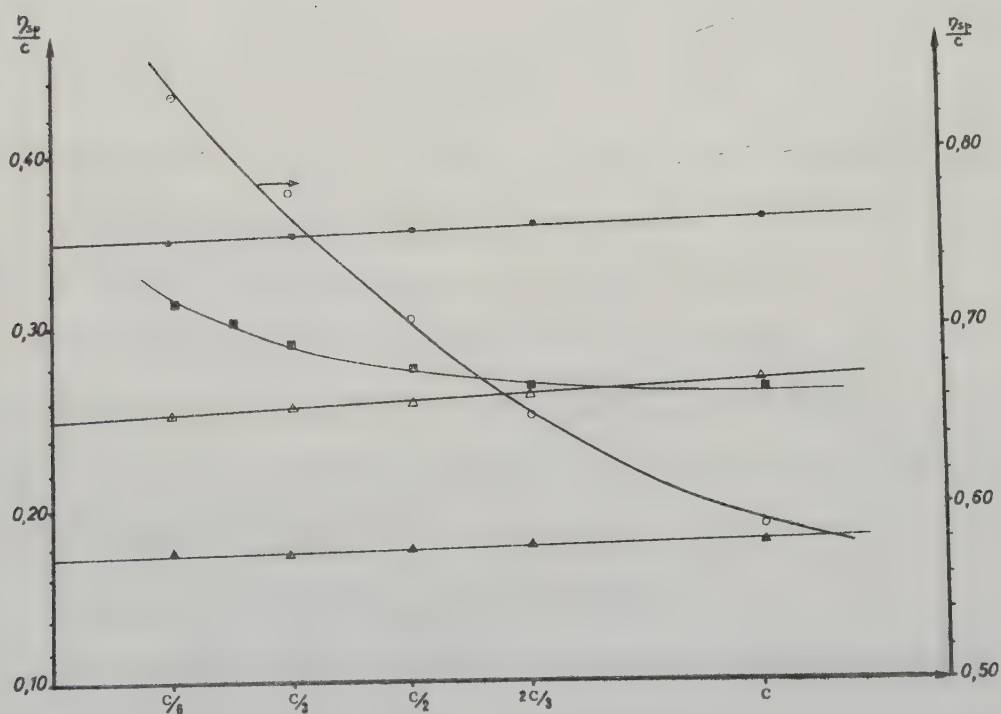


FIGURE 2.: Variation de la viscosité réduite ($\frac{\eta_{sp}}{c}$) du poly (-)Me,2-10 en fonction de sa concentration c dans :

- acide formique 98%
- acide formique 90%
- △ acide formique 80%
- ▲ acide formique 70%
- acide formique 98% + HCOONa 2M

L'extrapolation de la viscosité réduite à concentration nulle est impossible (tout au moins par les méthodes classiques).

Signalons qu'on observe une très légère diminution de la viscosité intrinsèque en fonction du temps, probablement due à une dégradation du polymère par hydrolyse, ce qui est en accord avec les observations faites par VALENTINE pour d'autres polyamides. (32).

V.2.2. - Dans l'acide formique en présence d'eau

Lorsqu'on ajoute de l'eau à l'acide formique, on supprime l'effet polyélectrolytique ; ce qui se traduit par l'observation d'une viscosité réduite qui varie linéairement avec la concentration. Signalons que pour 5% d'eau ajouté, on supprime déjà le comportement polyélectrolytique ; la figure 2 donne l'allure des courbes en fonction de la quantité d'eau ajoutée

On observe une diminution de $[\eta]$ jusqu'à 30% d'eau (limite de solubilité). Cela s'explique par la diminution du pouvoir solvant du mélange au fur et à mesure de l'augmentation de la proportion d'eau.

V.2.3 - Dans $\text{HCOOH} - \text{HCOONa}$ 2M/1

Les mesures de viscosité effectuées en présence de sel (HCOONa) font apparaître qu'il est difficile d'annuler le comportement polyélectrolytique même pour des concentrations élevées en sel ajouté. C'est ainsi que même en présence de HCOONa 2M, on observe encore une augmentation de la viscosité réduite lors de la dilution ; l'application de la relation de FUOSS $\frac{(\frac{c}{[\eta]_{sp}})^{2.5}}{f(\sqrt{c})} =$ conduit dans ce cas à une valeur de $[\eta]^{2.5}$ de 0,38.

Il subsiste donc des charges sur la chaîne macromoléculaire même en milieu 2M/1 en sel.

On rejoint ici les observations faites par SAUNDERS (33-34) pour le nylon-6-6.

VI - CONCLUSIONS

Nous avons préparé des polyamides portant un carbone asymétrique par motif mais non stéréoréguliers. Ils dérivent tous des isomères du diamino-1,2 propane. La série des polysébacamides a été sélectionnée pour le bon rendement de la polycondensation.

En effet, le dichlorure de sébacyle est moins sensible à l'hydrolyse que les dichlorures à chaîne aliphatique plus courte.

Parmi les polymères racémiques, droit et gauche de cette série, le poly(-)Me,2-10 préparé à partir de l'isomère optique le plus pur a été choisi pour le reste du travail.

Nous avons suivi le comportement polyélectrolytique de ce polyamide en solution dans l'acide formique très concentré. C'est un phénomène classique pour les polyamides mais il n'a jamais été étudié par spectropolarimétrie.

C H A P I T R E I I

ANALYSE DE L'ACTIVITE OPTIQUE DU POLY (-)Me,2-10

INTRODUCTION

Dans le chapitre précédent, nous avons décrit la préparation et la caractérisation d'un échantillon de polyamide optiquement actif dérivé du (-)diamino-1,2 propane.

De plus, nous avons signalé que dans l'acide formique le poly (-)Me,2-10 s'ionise, ce qui se traduit par une extension des chaînes macromoléculaires et une augmentation de la viscosité.

Il est donc intéressant de suivre l'évolution de l'activité optique du polymère au cours du changement conformationnel qui en résulte. Notons que ce changement conformationnel ne correspond pas à un passage ordre-désordre statistique mais seulement au passage d'un désordre statistique à un autre désordre statistique.

Dans ce chapitre, nous nous proposons de décrire les courbes de DRO du poly (-)Me,2-10 dissous dans les divers solvants reconnus précédemment, avec une attention particulière pour leur évolution au cours des variations de conformation et d'ionisation liées au comportement polyélectrolytique.

Nous les analyserons ensuite par l'équation de DRUDE à un terme puis, si nécessaire, par l'équation de MOFFITT.

Enfin nous discuterons le résultat. Une partie des résultats mentionnés dans ce chapitre a déjà fait l'objet d'une communication orale (44).

I - COURBES DE DRO DU POLY (-)Me₂-10 DANS DIVERS SOLVANTS

I.1 - Description

La figure 3 représente les courbes de DRO du poly (-)Me₂-10 dans différents solvants

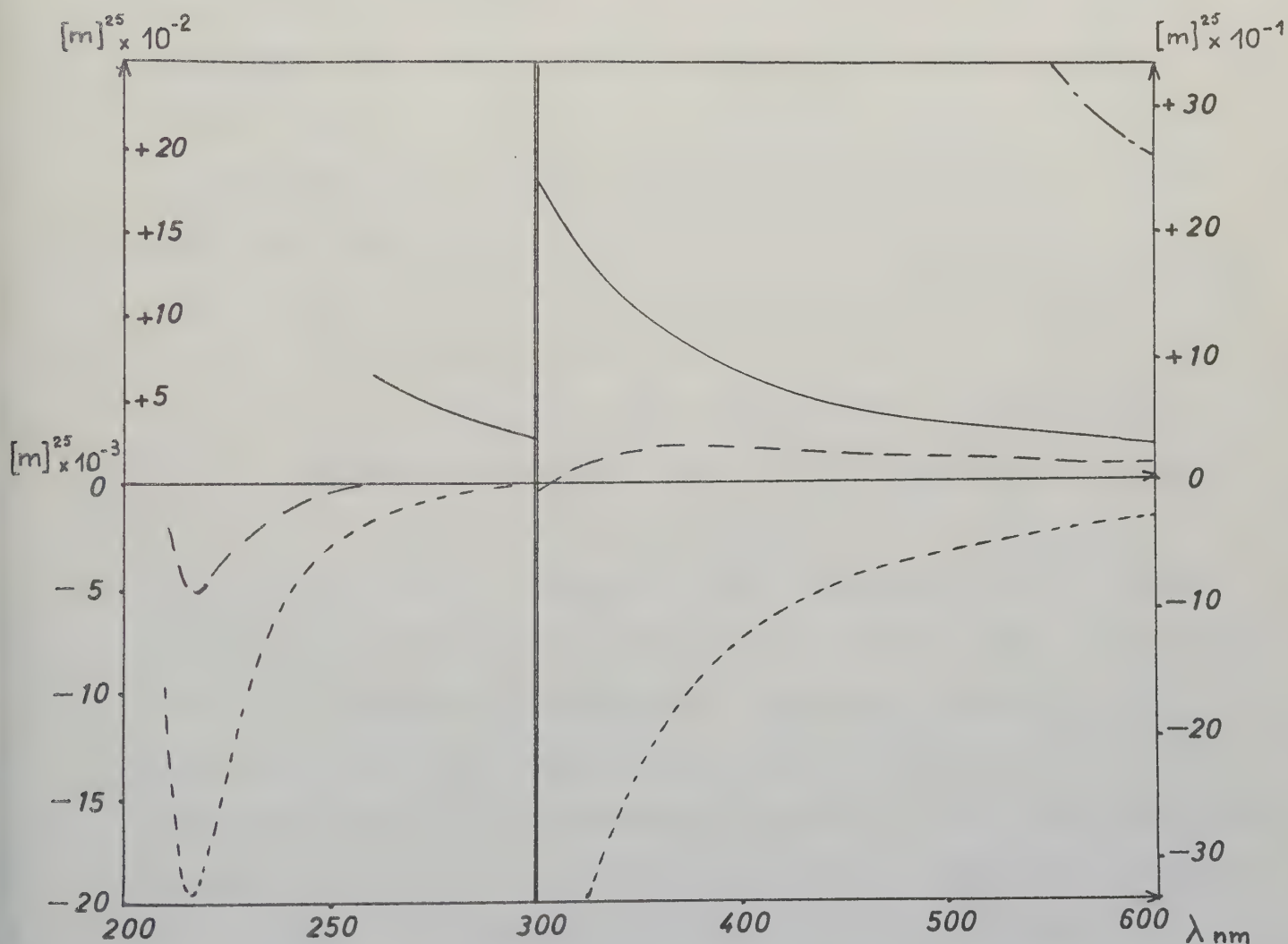


FIGURE 3 : Courbes de DRO du poly (-)Me₂-10 dans divers solvants

m-crésol	-----
acide formique	—————
méthanol + KCl sat.	- - - - -
méthanol + CaCl ₂ sat.	- . - . -

Pour cette représentation, nous avons distingué deux zones

spectrales : 200-300 nm

et 300-600 nm

- la première zone renferme un effet COTTON que l'on s'accorde à attribuer à la transition $\pi - \pi^*$ du chromophore amide. L'observation de cet effet COTTON est limitée par l'absorption du solvant. Dans le méthanol + sels minéraux, sans pouvoir tracer complètement la courbe caractéristique en S, on atteint quand même le creux situé à 215 nm ; dans l'acide formique et le m-crésol, on ne l'atteint pas.

- la deuxième zone qui ne renferme aucune transition électronique nous préoccupera particulièrement :

- d'une part, elle reflète, par l'effet dispersif, ce qui se passe dans l'UV lointain.

- d'autre part, on peut lui appliquer les équations de DRUDE et de MOFFITT qui n'ont de signification que pour $\lambda \gg \lambda_i$ ou λ_0 respectivement.

Dans l'acide formique à 90%, le m-crésol et le méthanol + CaCl_2 , les courbes sont normales ; par contre, dans le méthanol + KCl , la dispersion rotatoire est anormale. Rappelons que selon les conventions de LOWRY (37) une courbe de DRO est dite normale si elle ne présente aucun accident tel que valeur minimale, maximale ou nulle. Dans le cas contraire, elle est dite anormale.

Dans le m-crésol, on observe une forte exaltation du pouvoir rotatoire probablement due à un effet du solvant sur la polarisabilité du motif de la macromolécule.

En l'absence de structure secondaire peu probable dans le cas du poly (-)Me, 2-10 comme nous l'avons déjà signalé, l'observation d'une DRO anormale présente un intérêt particulier puis-

qu'elle sousentend des modifications importantes au niveau des transitions électroniques situées dans l'UV.

I.2 - Analyse des courbes de DRO par l'équation de DRUDE à un terme

Nous avons utilisé la méthode de YANG et DOTY (35) qui consiste à porter $[\alpha]_{\lambda}^2 = f([\alpha])$.

Les figures 4 et 5 représentent les courbes correspondant respectivement aux DRO dans le m-crésol et dans les autres solvants.

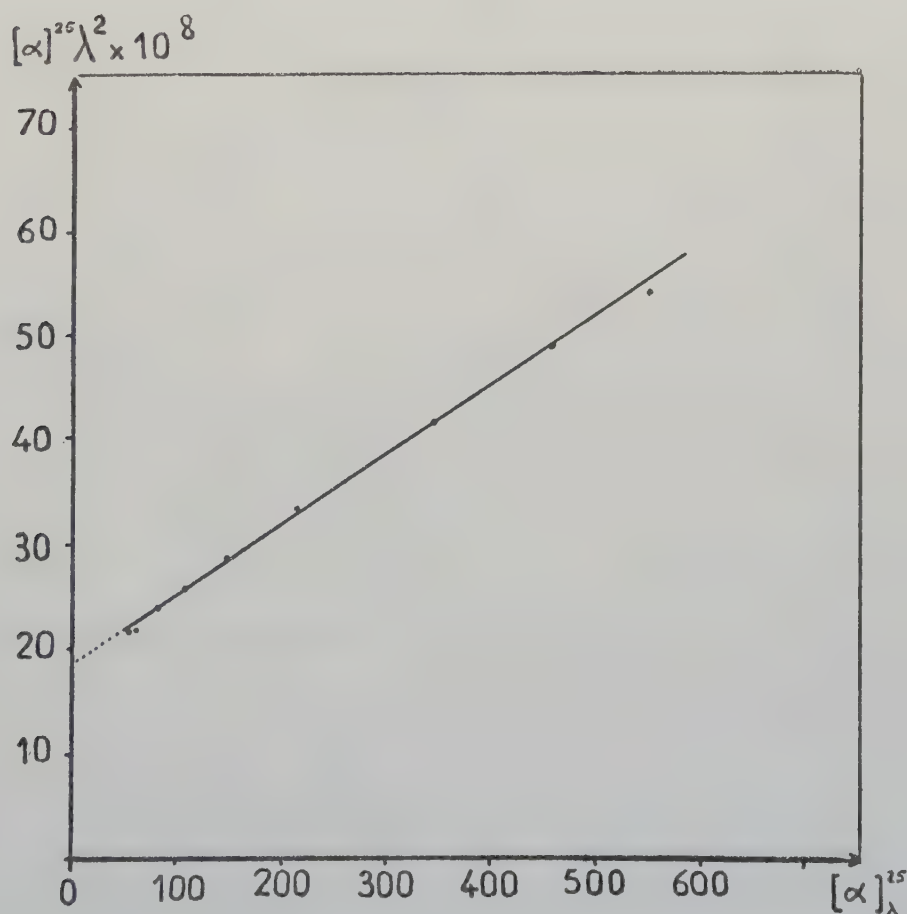


FIGURE 4 : Application de l'équation de DRUDE à un terme

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{A}{(\lambda^2 - \lambda_c^2)} \text{ à la DRO du poly(-)Me,2-10 en solution dans le m-crésol}$$

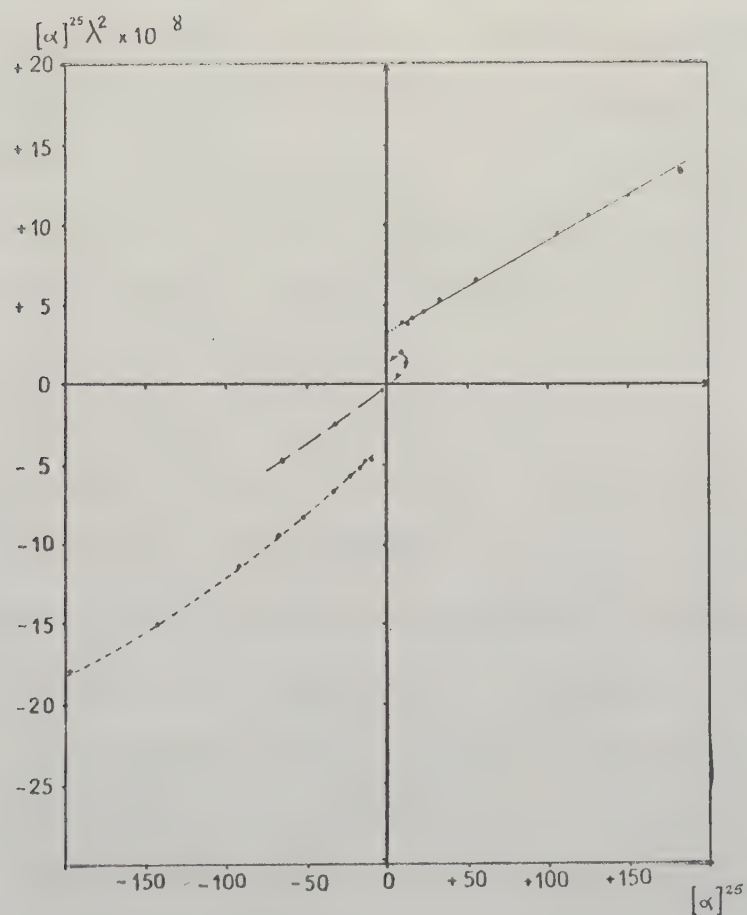


FIGURE 5 : Application de l'équation de DRUDE à un terme

$$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{A}{(\lambda^2 - \lambda_c^2)} \quad \text{aux DRO du poly (-)Me,2-10 en solu-}$$

tion dans l'acide formique 90% —————, le méthanol + KCl sat. — — — — —, le méthanol + CaCl_2

Dans le m-crésol on obtient une droite entre 600 et 300 nm, limite à laquelle le solvant absorbe ($A = + 35 \times 10^{-8}$ deg. cm^4/dg $\lambda_c = 230$ nm).

Dans l'acide formique, les points ne s'alignent qu'entre 600 et 300 nm. Entre 300 et 250 nm (limite accessible) ils s'écartent de plus en plus de la droite obtenue pour les plus grandes longueurs d'ondes. Par conséquent, la courbe de DRO du poly (-) Me,2-10 dans l'acide formique à 90% n'obéit à une équation de DRUDE à un terme qu'entre 600 et 300 nm ($A = + 4,8 \times 10^{-8}$ deg. cm^4/dg $\lambda_c = 247$ nm).

Au dessous de cette valeur, la présence de plusieurs effets COTTON se fait sentir, la courbe prise dans sa totalité apparaît donc complexe. En première approximation, nous avons utilisé les constantes de l'équation de DRUDE correspondant à la partie linéaire pour caractériser les courbes de DRO.

Dans le méthanol + CaCl_2 ou KCl , les DRO sont également complexes, mais cette fois les écarts avec la loi de DRUDE à un terme sont trop importants pour que l'on puisse faire la même approximation que précédemment.

1.3 Analyse des DRO complexes par l'équation de MOFFITT

Nous avons suivi la méthode décrite par FASHMAN (47) qui consiste à porter

$$[m'] (\lambda^2 - \lambda_0^2) = f (\lambda^2 - \lambda_0^2)^{-1}$$

En fait, nous n'avons pas tenu compte du terme de correction d'indice $\frac{n^2 + 2}{3}$ et nous avons porté

$$[m] (\lambda^2 - \lambda_0^2) = f (\lambda^2 - \lambda_0^2)^{-1}$$

$$\text{avec } [m]^{25} = \frac{[\alpha]^{25} \times M'}{100} \quad M' = \text{masse du motif résiduel.}$$

La figure 6 représente les droites obtenues.

Les constantes a_0 , b_0 , λ_0 sont réunies dans le tableau VI. Elles sont déduites respectivement de l'ordonnée à l'origine de la pente et de la linéarisation de la courbe.

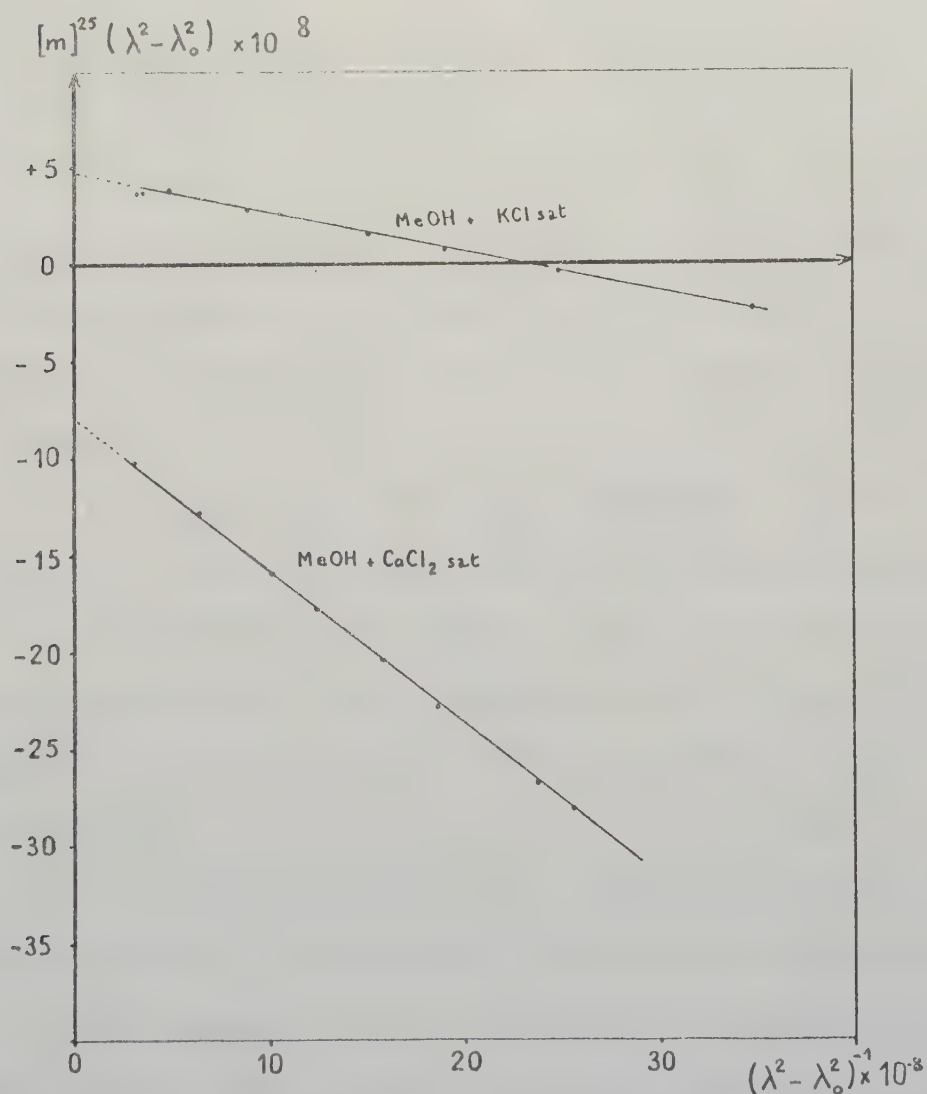


FIGURE 6 : Application de l'équation de MOFFITT aux DRO complexes du poly (-)Me,2-10 en solution dans le méthanol additionné de sels minéraux.

T A B L E A U VI

Constantes de MOFFITT dans différents solvants

SOLVANT	a_o	b_o	λ_o nm
HCOOH 90%	+ 260	+ 460	190
MeOH + CaCl_2	- 188	- 447	205
MeOH + KCl	+ 96,5	- 85	223

La plupart des polyamides optiquement actifs, stéréoréguliers ou non, de la littérature présentent des DRO simples à l'exception des polyamides stéréoréguliers très encombrés pour lesquels les auteurs ont envisagé des structures secondaires pour interpréter les DRO complexes.

Dans notre cas, nous avons considéré à priori l'hypothèse d'une structure secondaire régulière comme peu probable; par conséquent, pour étudier l'origine des DRO complexes du polymère il est nécessaire, comme nous l'avons signalé au début de ce travail, d'étudier le comportement de la molécule modèle placée dans les mêmes conditions.

Toutefois, avant d'entreprendre cette étude, nous avons précisé, par quelques expériences, l'influence du comportement particulier du polyamide dissous dans l'acide formique sur son activité optique et en particulier sur ses dispersions rotatoires.

II - DRO DANS L'ACIDE FORMIQUE

Dans l'acide formique pur, le polyamide (-)Me,2-10 se comporte comme un polyélectrolyte, c'est-à-dire que sa viscosité augmente lorsque la concentration diminue. Ce phénomène résulte d'une ionisation des fonctions amides.

Le comportement polyélectrolytique diminue lorsqu'on

additionne du formiate de Na. Il disparaît complètement si l'on ajoute une faible quantité d'eau (5%).

Pour étudier l'influence de cet effet polyélectrolytique sur l'activité optique, nous avons considéré successivement :

- la variation de la DRO en fonction de la concentration dans l'acide formique pur, c'est-à-dire dans les conditions où se produit l'ionisation de la macromolécule et le travail d'extension qui en résulte.

- la variation de la DRO en fonction de la concentration dans l'acide formique à 70%, c'est-à-dire en absence d'effet polyélectrolytique

- la variation de la DRO en fonction du pourcentage d'eau dans l'acide formique à concentration en polyamide constante.

II.1 - Dispersion rotatoire dans l'acide formique à 98% en fonction de la concentration

Pour représenter les variations de l'activité optique en fonction de la concentration dans l'acide formique pur et, par conséquent, en fonction de la viscosité spécifique (chapitre I), nous avons porté $[\alpha]_{\lambda}^{25} = f(c)$ à deux longueurs d'onde 500 nm et 300 nm pour savoir si le pouvoir rotatoire spécifique est indépendant de la concentration, c'est-à-dire si la loi de BIOT est vérifiée :

$$(\alpha)_{\text{obs}}^{25} = \frac{[\alpha] \times l \times c}{100} \quad \begin{array}{l} l \text{ en dm} \\ c \text{ en g/100 cm}^3 \\ (\alpha) \text{ en degrés} \end{array}$$

Dans ce cas, on doit obtenir une droite parallèle à l'axe des abscisses.

La figure 7 représente $[\alpha]_{500}^{25}$ et $[\alpha]_{300}^{25}$ en fonction de la concentration.

La loi de BIOT n'est satisfaite pour aucune longueur d'onde.

A 500 nm, on constate que $[\alpha]$ diminue avec la concentration; par contre, à 300 nm $[\alpha]$ passe par un minimum pour concentration intermédiaire.

Ce comportement s'explique très bien par l'ionisation de la fonction amide si on admet que les forces rotationnelles, et les positions des transitions électroniques, sont affectées par cette ionisation comme dans le cas d'un phénol par exemple (27)

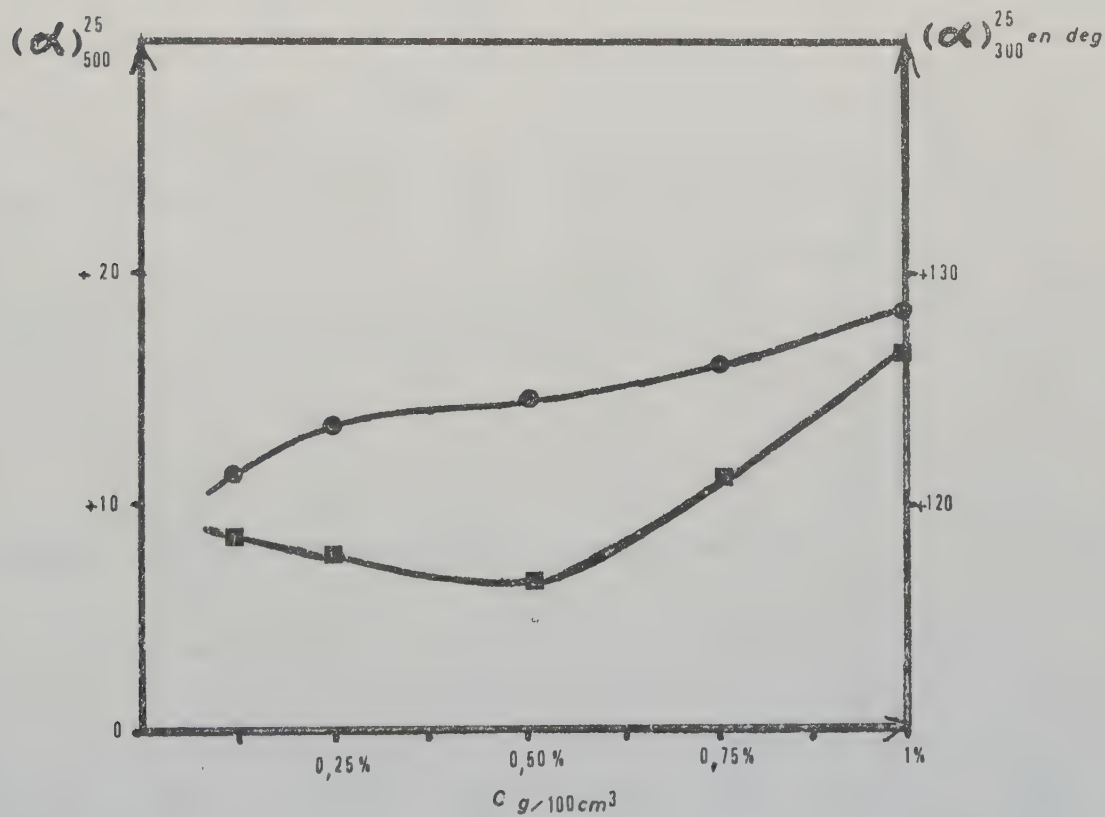


FIGURE 7 : Variation du pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]^{25}$ du poly (-)Me,2-10 en fonction de sa concentration dans l'acide formique à 98% ($\lambda = 500\text{nm}$, $\lambda = 300\text{ nm}$)

Dans le tableau VII, on a porté les constantes de l'équation de DRUDE à un terme appliquée aux différentes courbes de DRO, dans la zone spectrale 600-300 nm où nous avons montré précédemment que les DRO sont simples.

La diminution de A et l'augmentation de λ_c confirment l'existence de modifications au niveau des transitions électroniques mais elles ne permettent pas de les identifier ni de les évaluer raisonnablement sans données supplémentaires. Or, l'absorption du solvant interdit toutes déterminations dans l'UV au dessous de 250 nm, que ce soit par spectrophotométrie ou par dichrographie.

T A B L E A U VII

Constantes A et λ_c de l'équation de DRUDE à un terme appliquée entre 600 et 300 nm aux DRO du poly (-)Me,2-10 dans HCOOH 98%
Nous sommes donc en présence d'un obstacle actuellement insurmontable.

SOLVANT	CONCENTRATION	$A \times 10^8$ deg. cm ⁴ /dg	λ_c nm
HCOOH 98%	1,012	+ 3,33	254
	0,758	+ 3,27	253
	0,506	+ 2,90	257
	0,253	+ 2,66	264
	0,126	+ 2,26	271

II.2 - Dispersions rotatoires dans l'acide formique à 70% en fonction de la concentration

Dans ces conditions, nous avons vu qu'il n'y pas d'effet

polyélectrolytique.

La figure 8 représente la variation de $[\alpha]_{500}^{25}$ et $[\alpha]_{300}^{25}$ en fonction de la concentration dans HCOOH 70%.

Cette fois, les pouvoirs rotatoires $[\alpha]_{500}$ et $[\alpha]_{300}$ obéissent à la loi de BIOT, aux erreurs d'expériences près.

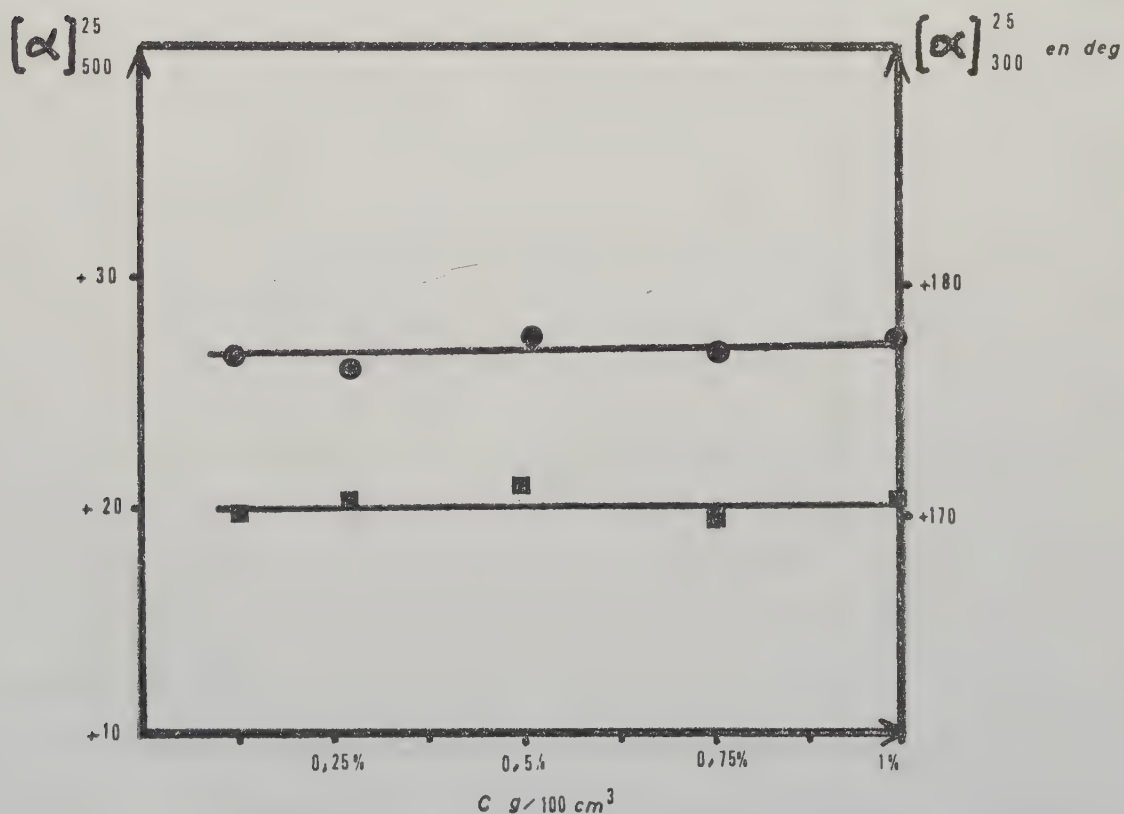


FIGURE 8 : Variation du pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_{\lambda}^{25}$ du poly (-)Me,2-10 en fonction de sa concentration dans l'acide formique à 70% ($\lambda = 500\text{nm}$, $\lambda = 300\text{ nm}$)

Les constantes de l'équation de DRUDE à un terme appliquée aux courbes de DRO correspondantes sont réunies dans le tableau VIII.

T A B L E A U VIII

Constantes A et λ_c de l'équation de DRUDE à un terme appliquée aux DRO du poly (-)Me,2-10 dans HCOOH 70% en fonction de la concentration

SOLVANT	CONCENTRATION g/100 cm ³	A x 10 ⁸ deg. cm ⁴ /dg	λ_c nm
HCOOH 70%	1,008	+ 5,4	240
	0,756	+ 5,3	241
	0,504	+ 5,45	239
	0,252	+ 5,25	241
	0,126	+ 5,35	240

Les constantes A et λ_c sont pratiquement indépendantes de la concentration, ce qui confirme la disparition de l'effet polyélectrolytique.

Notons néanmoins que les courbes de DRO demeurent complexes si l'on considère une zone spectrale plus large (600-250nm) et que la complexité est vraisemblablement provoquée par la présence de deux ou plusieurs transitions électroniques optiquement actives dans l'UV lointain inaccessible.

II.3 - Influence de l'eau sur les courbes de DRO dans l'acide formique à concentration constante

Les constantes de l'équation de DRUDE à un terme

$[\alpha]_{\lambda}^t = \frac{A}{(\lambda^2 - \lambda_c^2)}$ appliquée aux courbes de DRO du poly (-)Me,2-10 entre 600 et 300 nm respectivement dans HCOOH 98%, 90%, 80% et 70% sont réunies dans le tableau IX.

T A B L E A U IX

Constantes A et λ_c de l'équation de DRUDE à un terme appliquée aux DRO du poly (-)Me,2-10 dans HCOOH à différente teneur en eau

SOLVANT	CONCENTRATION g/%	A x 10 ⁸ deg. cm ⁴ /dg	λ_c nm
HCOOH 98%	1,012	+ 3,3	254
HCOOH 90%	1,008	+ 4,8	247
HCOOH 80%	1,000	+ 5,35	246
HCOOH 70%	1,008	+ 5,4	248

L'addition d'eau provoque des variations notables de la constante A et de λ_c dans la zone spectrale de concentration 98%-90% dans laquelle on a constaté par viscosimétrie la disparition de l'effet polyélectrolytique. Comme nous l'avons déjà dit, la variation de λ_c dans cette zone de concentration en eau traduit une modification des transitions électroniques au cours du passage forme ionisée-forme non ionisée.

Entre 90% et 70% la constante λ_c ne varie plus en dehors des incertitudes expérimentales.

Par conséquent, l'ionisation du polyamide disparue, les transitions électroniques ne se déplacent plus dans le spectre. Seules leurs forces rotationnelles dont dépend la constante A sont modifiées par l'eau. Cette modification est relativement faible, en dessous de 80%.

CONCLUSIONS

L'étude de l'activité optique du poly (-)Me,2-10 par spectropolarimétrie a fait ressortir les résultats suivants :

- dans le m-crésol, la DRO est simple ; toutefois, il faut noter que le solvant ne permet pas de descendre en dessous de 300 nm.

- dans l'acide formique, les DRO sont complexes entre 600 et 250 nm. Toutefois, comme l'écart par rapport à la loi de DRUDE est faible, on peut considérer qu'entre 600 et 300 nm, les DRO sont simples, ce qui permet de les caractériser par les constantes de DRUDE A et λ_c .

L'ionisation des fonctions amides qui provoque un effet polyélectrolytique dans HCOOH à 98% modifie les niveaux énergétiques des transitions électroniques du chromophore C = O, ce qui se traduit par des variations de A et de λ_c en fonction de la concentration. Dans l'acide formique à 70% où l'effet polyélectrolytique est supprimé par l'eau, les constantes A et λ_c sont indépendantes de la concentration. Ces résultats confirment que, en dehors d'une transition conformationnelle ordre-désordre, les changements de répartitions statistiques des conformations des macromolécules, comme celles qui se produisent au cours du travail d'un polyélectrolytique, ne provoquent que de petites variations d'activité optique.

- dans le méthanol saturé de sels minéraux (CaCl_2 et KCl) les DRO sont complexes. Toutefois, les différences de DRO du polyamide selon la nature du sel ne s'expliquent pas si l'on ne considère que les chromophores $\text{C} = \text{O}$ des groupes amides portés par la macromolécule. Il faut donc envisager, dans ces systèmes solvants, une modification des transitions électroniques optiquement actives. Cette modification peut provenir de la rupture des liaisons hydrogène, d'une ionisation des fonctions amide ou encore d'interactions entre la macromolécule et les constituants de la solution : solvant ou ions minéraux.

L'étude d'une molécule modèle doit permettre d'apporter des précisions sur les phénomènes mis en évidence dans ce chapitre. De plus, elle doit permettre de faire la distinction entre la part due à la nature chimique du motif monomère et la part due à la nature macromoléculaire du polyamide.

C H A P I T R E I I I

ETUDE DE L'ACTIVITE OPTIQUE DU MODELE

Dans le chapitre précédent, nous avons observé des DRO complexes dans trois systèmes solvants : acide formique-eau, méthanol-KCl, méthanol-CaCl₂.

Nous avons précisé quelle était la part de l'ionisation du polyamide dans l'acide formique à 98%; cependant cette précision ne suffit pas pour expliquer la nature complexe de la DRO dans ce solvant, qu'il soit pratiquement pur ou additionné d'eau ; par ailleurs, il n'est pas possible d'expliquer à priori l'activité optique du polyamide dans le méthanol en présence de CaCl₂ et de KCl.

L'étude du modèle DCAP dont nous avons décrit la préparation dans le chapitre I devrait permettre d'apporter des éclaircissements sur ces phénomènes.

Nous considérerons tout d'abord le cas où le modèle est dissous dans divers solvants, et en particulier dans les solvants du polyamide optiquement actif. Nous nous attacherons ensuite à détailler le comportement du modèle dans les alcools en présence de sels minéraux.

I - DRO DU MODELE (-)DCAP DANS DIVERS SOLVANTS

I.1 - Description des courbes de DRO

La figure 9 représente les courbes de DRO du modèle (-)DCAP dissout dans les solvants du poly (-)Me, 2-10. Nous avons ajouté la courbe correspondante au méthanol pur puisque le modèle est soluble dans ce solvant, contrairement au polymère.

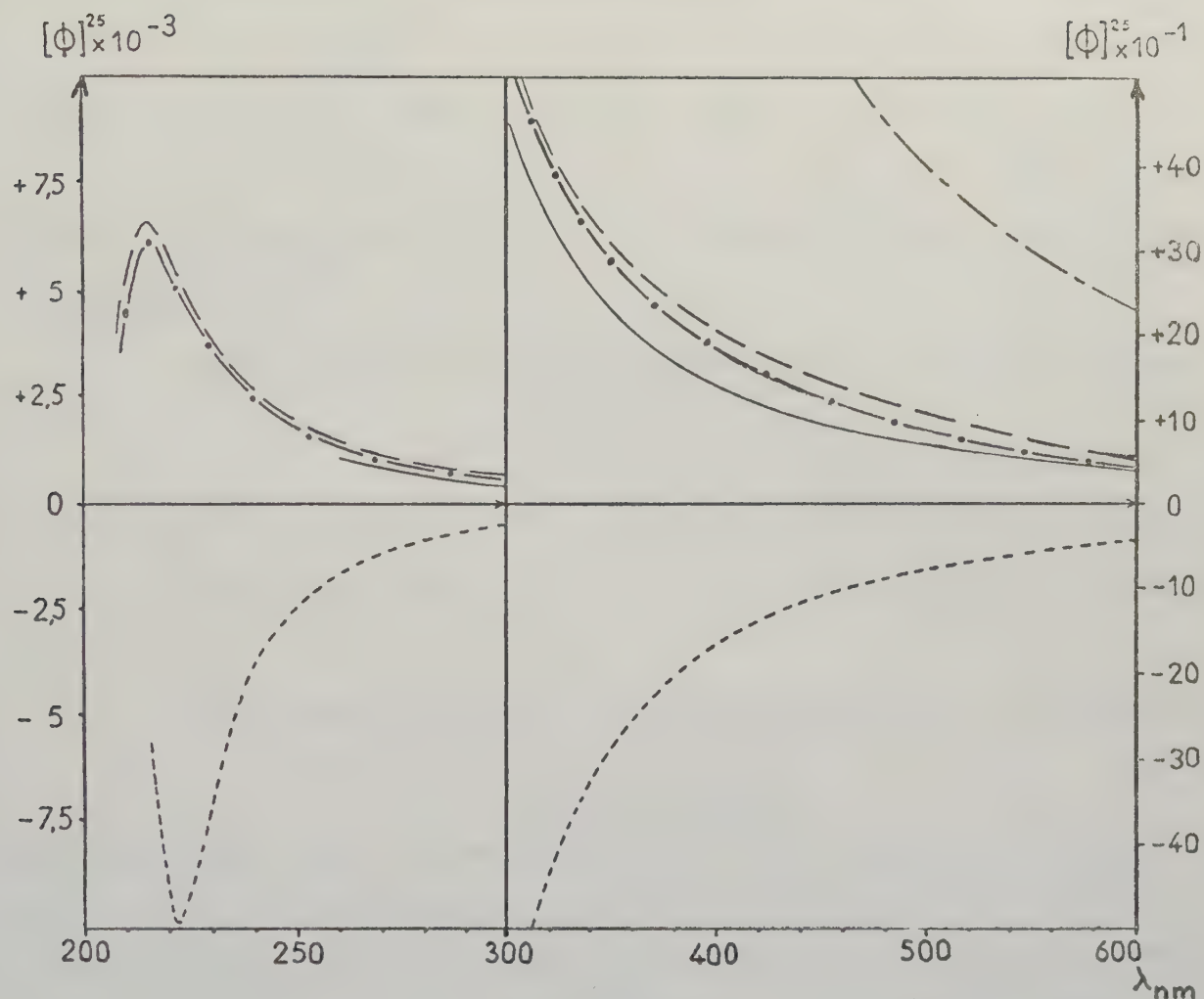


FIGURE 9 : Courbes de DRO du modèle (-)DCAP dans divers solvants

m-crésol	_____
méthanol	_____
acide formique	_____
méthanol+KCl sat.	_____ . _____ . _____ .
méthanol+CaCl ₂ sat.	-----

Par comparaison avec la figure 3 qui correspond aux courbes de DRO du polyamide, on constate :

- une certaine ressemblance dans le m-crésol, l'acide formique et le méthanol- CaCl_2

- une différence pour le méthanol + KCl puisque la courbe du modèle est normale contrairement à celle du polymère.

Par comparaison entre les courbes du modèle dissous dans le méthanol, le méthanol + KCl et le méthanol + CaCl_2 , on constate que :

- la présence de KCl dans la solution méthanolique ne provoque que peu de changements par rapport au méthanol seul ;

- la présence de CaCl_2 se traduit par une inversion du signe de la dispersion rotatoire par rapport à celle observée dans le méthanol pur.

Pour caractériser ces courbes, nous leur avons appliqué l'équation de DRUDE à un terme.

I.2 - Analyse des DRO par l'équation de DRUDE à un terme

Nous avons suivi la technique utilisée pour le polyamide (chapitre II).

Les constantes A et λ_c sont réunies dans le tableau X.

T A B L E A U X

Constantes de l'équation de DRUDE à un terme appliquée aux DRO du modèle (-)DCAP dans divers solvants

SOLVANTS	$A \times 10^8$ deg.cm ⁴ /dg	λ_c nm
M-crésol	+ 18,6	248
HCOOH 90%	+ 2,9	273
MeOH	+ 5,7	218
MeOH + CaCl_2 saturé	- 4,7	260
MeOH + KCl saturé	+ 3,8	238

En comparant avec les résultats obtenus pour le polyamide (chapitre II) on constate que :

- dans le m-crésol, on retrouve une valeur élevée de A quoique nettement inférieure à celle observée pour le polymère
- dans le méthanol la courbe est simple ; λ_c a une valeur de 218 nm proche de celle de la transition $\pi-\pi^*$ située à 202 nm, ce qui sous-entend que les autres transitions n'interviennent pas beaucoup au dessus de 200 nm
- dans l'acide formique à 90% le comportement est le même que pour le polymère, c'est-à-dire que dans la zone spectrale 600-300 nm on peut considérer la DRO comme simple; par contre, si on étend la zone jusque 250 nm, elle apparaît complexe. Ce résultat confirme que le caractère complexe de la DRO du polymère est lié à la nature du motif monomère et à la combinaison des effets COTTON des chromophores qu'il renferme. Il s'agit probablement d'un effet de solvant. Cependant, bien que ces composés ne renferment qu'un type de chromophore; le groupe carbonyle de la fonction amide, il faut noter que le motif moyen renferme deux fonctions amide qui ne sont pas équivalentes. En effet, l'une est en α du substituant méthyl tandis que l'autre est en β .

Il est possible que cette distinction soit la source d'une différenciation des transitions électroniques optiquement actives apportant ainsi des contributions partielles supplémentaires par rapport aux polyamides réguliers étudiés dans la littérature.

- dans le méthanol + KCl on n'observe pas le même comportement que pour le polymère ; la DRO simple dans le méthanol pur

reste toujours simple en présence de KCl ; cependant, on note une variation importante de λ_c qui passe de 218 à 235 nm. Cette variation traduit certainement des modifications dans l'UV attribuables à l'action du sel bien qu'elle ne provoque pas des effets aussi nets que pour le polymère

- dans le méthanol + CaCl_2 , la DRO est simple contrairement à celle du polymère mais on note la même inversion du signe.

A la suite de l'étude de l'activité optique du polyamide et du modèle dans ces quelques solvants, il apparaît que le comportement des deux composés dans le méthanol additionné de sels minéraux ne s'explique pas à partir d'un effet de solvant dû au méthanol seul.

Si l'on se reporte aux travaux de VERT, l'influence des sels minéraux sur la DRO, et en particulier celle de CaCl_2 , implique une profonde modification des transitions électroniques des chromophores et, par conséquent, il faut admettre qu'il y a interaction entre les ions et la macromolécule, avec en particulier la possibilité d'une complexation faisant intervenir des phénomènes localisés.

Pour essayer de confirmer cet aspect du problème, nous avons approfondi l'étude spectropolarimétrique du modèle en solution dans les alcools en présence de sels minéraux.

II - DRO DU MODELE (-)DCAP DANS LES ALCOOLS EN PRESENCE DE SELS MINERAUX

Nous étudierons successivement l'influence de la nature de l'alcool, du cation et de l'anion du sel minéral, puis l'influence de la proportion de sel par rapport au modèle et enfin l'influence de l'eau sur les phénomènes observés.

II.1 - Influence de la nature de l'alcool

Nous avons enregistré les courbes de DRO du modèle (-)DCAP dans quelques alcools primaires purs, et en présence d'une concentration fixe d'un même sel (KCl). Elles sont toutes simples (figure 10).

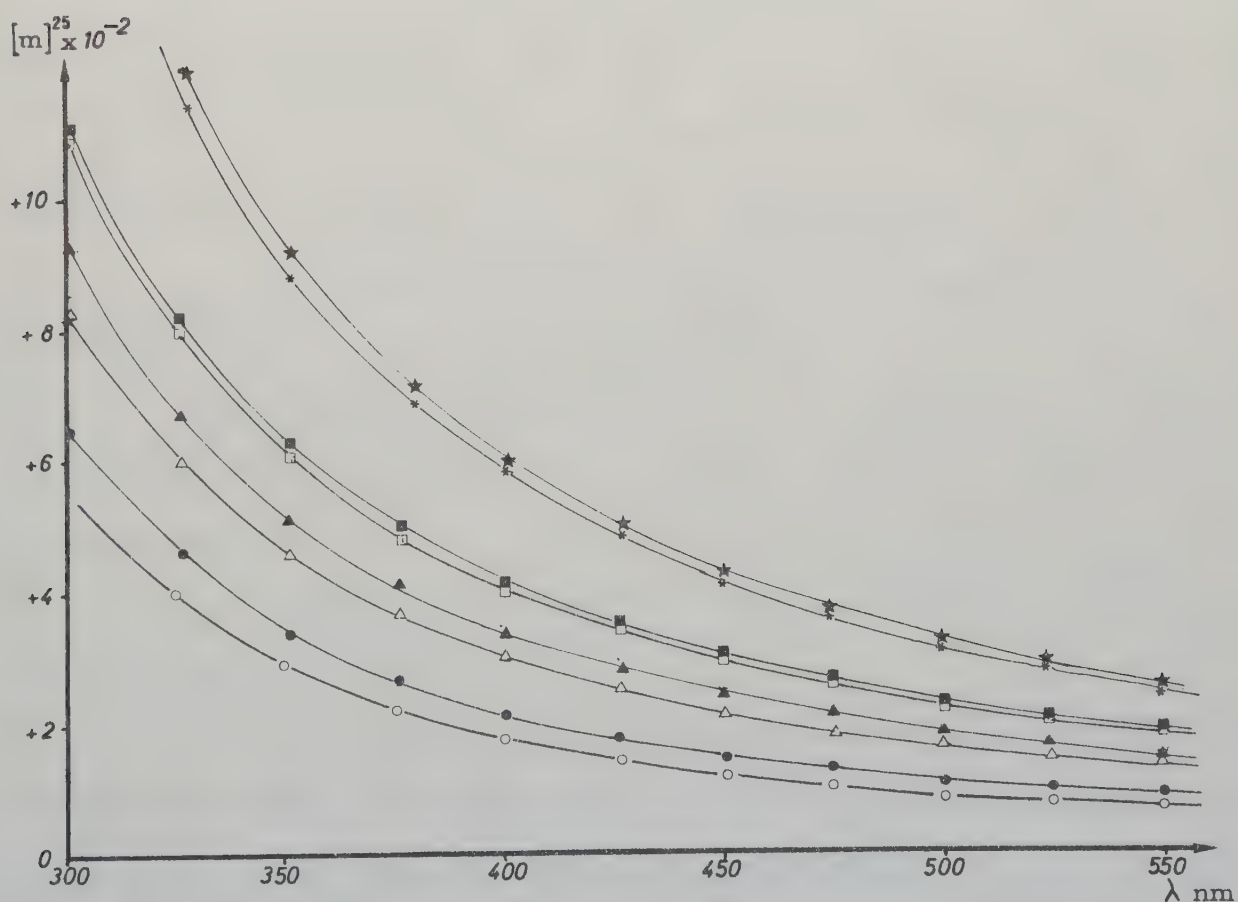


FIGURE 10 : Courbes de DRO du modèle (-)DCAP dans divers alcools

- | | |
|--------------------------|------------------------------|
| $\circ$ \u00e9thanol | $\bullet$ + KCl 0,1 M |
| $\triangle$ butanol-1 | $\blacktriangle$ + KCl 0,1 M |
| $\square$ d\u00e9canol-1 | $\blacksquare$ + KCl 0,1 M |
| $*$ alcool benzylique | $\star$ + KCl 0,1 M |

Les constantes des équations de DRUDE à un terme correspondantes sont réunies dans le tableau XI.

T A B L E A U X I

Constantes de l'équation de DRUDE à un terme appliquée aux DRO de (-)DCAP dans divers alcools purs ou en présence de KCl (0,1M)

SOLVANT	P U R		+ KCl 0,1M	
	A deg. cm ⁴ /dg	λ_c nm	A deg. cm ⁴ /dg	λ_c nm
Méthanol	+ 5,7	218	+ 4,0	235
Ethanol	+ 5,8	227	+ 6,5	227
Butanol-1	+ 8,3	226	+ 9,0	228
Décanol-1	+ 11,0	226	+ 10,6	227
Alcool benzylique	+ 15,6	226	+ 16,4	229

A l'exception du méthanol qui se distingue nettement, on constate pour les autres alcools que :

- A augmente lorsque la chaîne carbonée de l'alcool s'allonge tandis que λ_c ne varie pratiquement pas, aux erreurs d'expérience près.

- l'addition de KCl ne provoque que de légères variations de A et de λ_c

Il semble donc que le comportement du modèle (-)DCAP se singularise dans le méthanol que ce soit en présence de sel ou non.

II.2 - Influence de l'anion du sel minéral

Pour étudier l'influence de la nature de l'anion, nous avons tracé les courbes de DRO du modèle dissous dans le méthanol en présence de différents sels de potassium à concentration molaire constante 0,1M (figure 11).

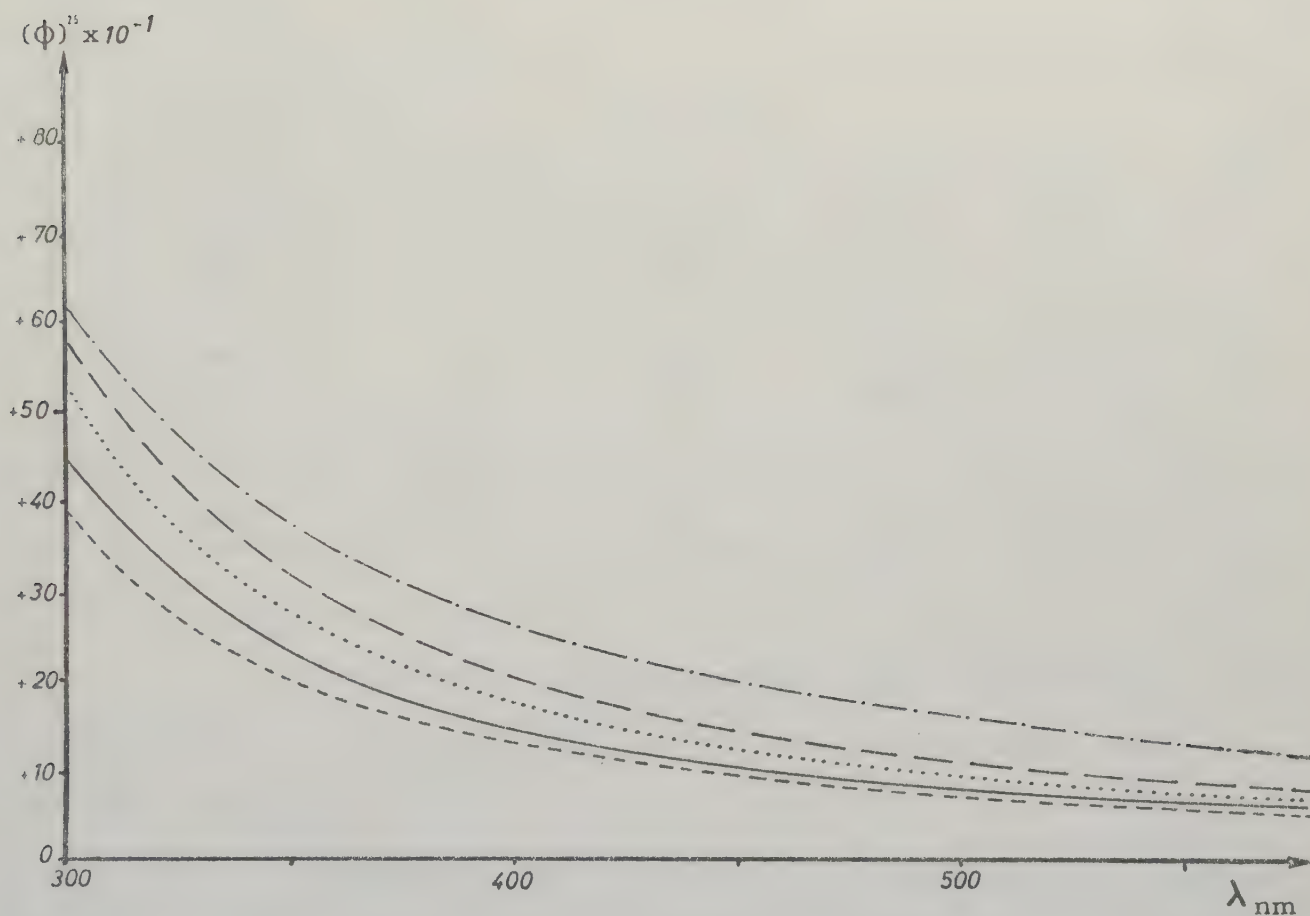


FIGURE 11 : Variation de la DRO du modèle (-)DCAP en solution méthanolique en présence de sels de potassium d'anions différents ($c = 0,1M$)

————— Cl^- , ----- Br^- , NO_3^-
 — — — — — SO_4^- , — . — . — . SCN^-

Comme dans le méthanol pur et dans le méthanol + KCl saturé, les DRO obtenues obéissent toutes à l'équation de DRUDE à un terme.

Les constantes A et λ_c correspondant à ces courbes sont réunies dans le tableau XII.

T A B L E A U X I I

Constantes A et λ_c de l'équation de DRUDE à un terme appliquée aux DRO de (-)DCAP en solution méthanolique en présence de sels X^-K^+ (0,1M)

ANION X^-	A deg. cm^4/dg	λ_c nm
Cl^-	+ 4,0	235
Br^-	+ 3,65	233
NO_3^-	+ 4,8	235
SCN^-	+ 8,2	194
SO_4^{2-}	+ 5,5	234

On constate que :

- à l'exception de l'anion SCN^- , les autres anions, que ce soit Cl^- , Br^- , NO_3^- ou SO_4^{2-} ne modifie pratiquement pas la valeur de λ_c

- l'influence de l'anion sur la constante A se traduit par une augmentation lorsqu'on décrit la suite :



L'ordre de cette classification peut vraisemblablement être attribué à l'influence de l'anion sur la polarisabilité de la molécule en solution. En ce qui concerne le comportement particulier de l'ion sulfocyanure, il peut être rapproché des propriétés de rupteur de liaison hydrogène qui lui sont attribuées ; nous n'avons pas approfondi ces aspects du problème posé par l'activité optique du (-)DCAP.

II.3 - Influence du cation du sel minéral

II.3.1 - Cations monovalents alcalins

L'anion commun choisi est le chlorure Cl^- . La figure 12 représente les courbes de DRO obtenues pour les cations alcalins Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ .

Toutes les courbes sont simples et les constantes A et λ_c de l'équation de DRUDE à un terme sont réunies dans le tableau XIII.

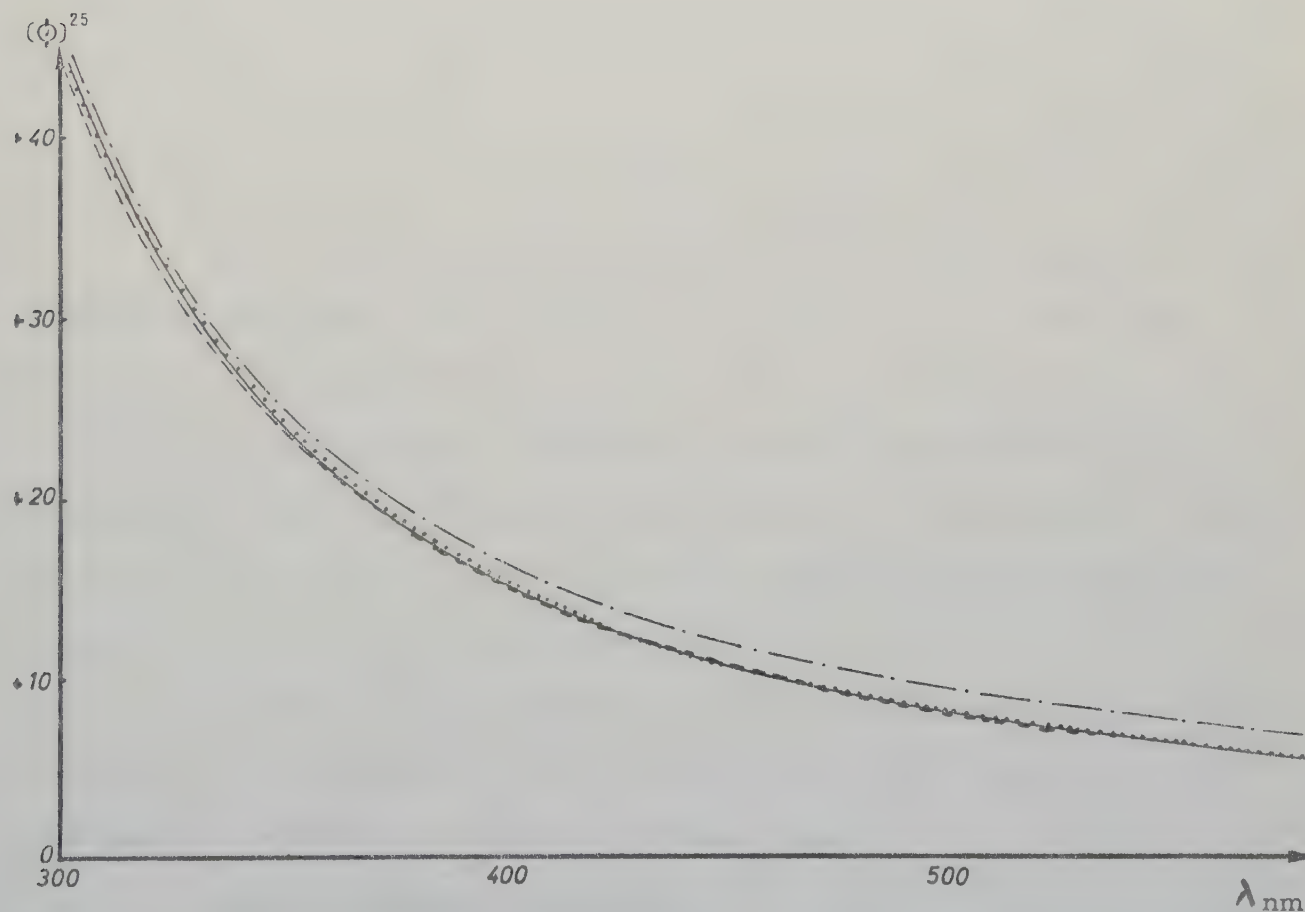


FIGURE 12 : Variation de la DRO du modèle (-)DCAP en solution méthanolique en présence de chlorure de cations alcalins ($c = 0,1\text{M}$)

— . — . — . Li^+ , ——— Na^+ , - - - - - K^+
 ——— Rb^+ , Cs^+

T A B L E A U X I I I

Constantes A et λ_c de l'équation de DRUDE à un terme appliquée aux courbes de DRO de (-)DCAP en solution méthanolique en présence de sels B^+Cl^-

CATION B^+	A deg. cm^4/dg	λ_c nm
Li^+	+ 4,9	223
Na^+	+ 3,9	238
K^+	+ 4,0	236
Rb^+	+ 4,2	236
Cs^+	+ 4,4	228

Les variations d'un cation à l'autre sont faibles. On distingue néanmoins Li^+ et Cs^+ de la triade Na^+ , K^+ , Rb^+ pour laquelle les constantes A et λ_c ont des valeurs voisines.

On retrouve une distinction assez classique dans la comparaison des ions alcalins entre eux; elle est attribuée en général à la solvatation et à la polarisabilité différentes des ions Li^+ , Cs^+ et des autres ions alcalins.

A cette remarque près, on peut considérer que les ions alcalins ont pratiquement tous la même influence sur l'activité optique du (-)DCAP en solution méthanolique.

II.3.2 - Cations bivalents

Nous avons comparé les cations Mg^{++} , Ca^{++} et Sr^{++} associés à l'ion commun chlorure. Au cours des essais préliminaires, nous avons constaté que le chlorure de Mg se distinguait très nettement des deux autres par son action sur les DRO.

Afin d'éliminer un paramètre non négligeable lorsqu'on utilise ces sels multihydratés, nous avons comparé le comportement du (-)DCAP dans les solutions méthanoliques 0,1M d'héxahydrates de MgCl_2 , CaCl_2 et SrCl_2 .

La figure 13 représente les courbes de DRO observées comparées à celle obtenue en absence de sel c'est-à-dire dans le méthanol pur.

On constate que :

- SrCl_2 provoque une inversion du signe de la DRO analogue à celle provoquée par CaCl_2 et que nous avons déjà mise en évidence dans le méthanol saturé en CaCl_2 . On remarque toutefois que cette inversion n'est pas aussi prononcée que celle provoquée par CaCl_2 .

- MgCl_2 ne provoque pas d'inversion, mais seulement une diminution des rotations optiques.

- Seule la DRO dans MgCl_2 est simple ($A = + 2,8 \text{ deg.cm}^4/\text{dg}$ $\lambda_c=230\text{nm}$), les deux autres sels donnent des DRO complexes dans les conditions de l'expérience.

A ce stade de l'analyse de l'activité optique du modèle (-)DCAP en solution méthanolique en présence de sels minéraux, il apparaît que le comportement particulier de ce modèle vis à vis de CaCl_2 et SrCl_2 ne peut s'expliquer que par une interaction avec les ions présents dans la solution.

Cette remarque ne signifie pas que les autres sels n'ont aucune influence; on constate simplement que les effets des chlorures alcalino-terreux sont sans commune mesure avec ceux provoqués par les sels alcalins.

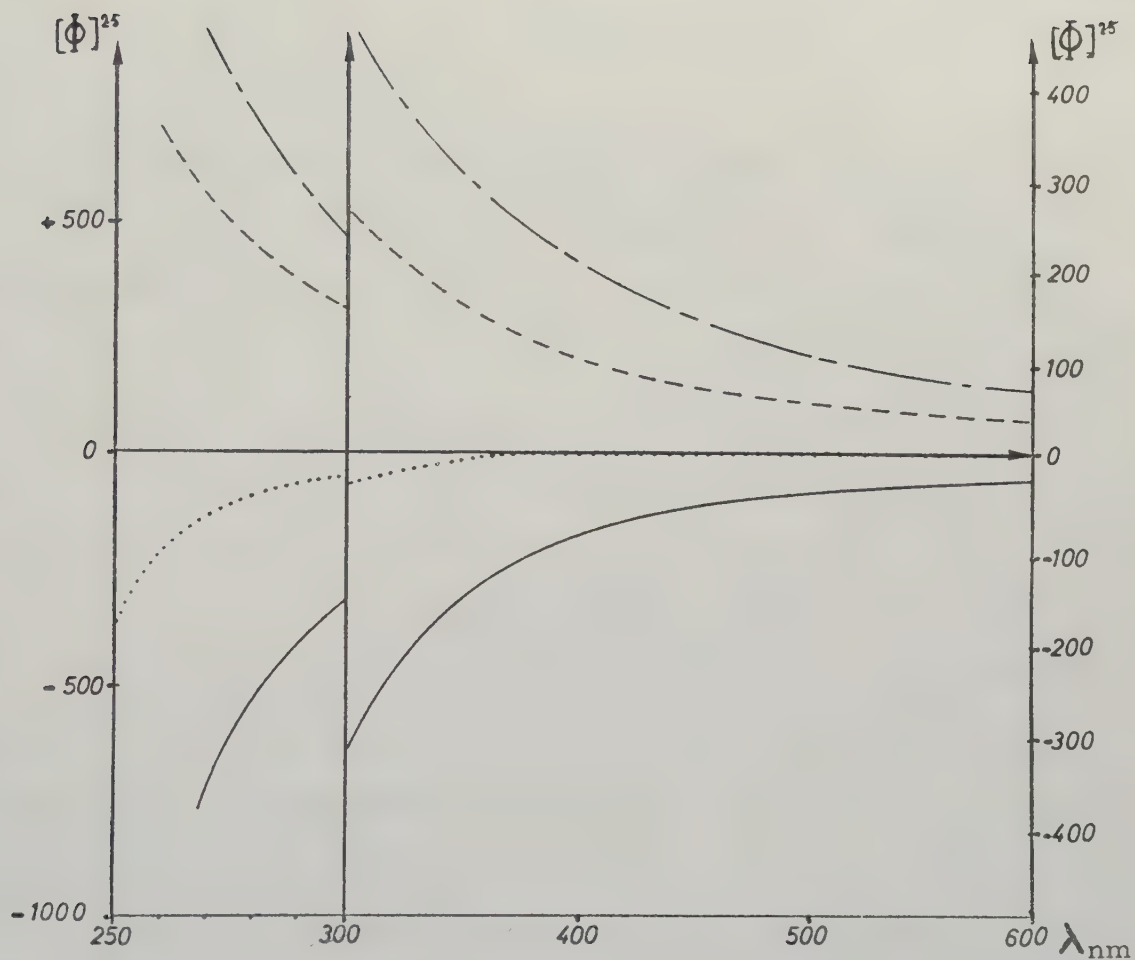


FIGURE 13 : Variation de la DRO du modèle (-)DCAP en solution méthanolique en présence de chlorure de cations divalents alcalino-terreux hexahydratés (0,1M)

— — — — — MeOH pur
 MeOH + $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 MeOH + $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
 ————— MeOH + $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

III - CONCLUSIONS

L'étude de l'activité optique du modèle dans les divers solvants du polyamide poly (-)Me,2-10 nous a permis, comme prévu, d'interpréter les différents phénomènes que nous avons mis en évidence au cours de l'étude de ce polymère.

La dispersion rotatoire complexe, observée entre 600 et 250 nm dans l'acide formique et indépendante de l'effet polyélectrolytique, se retrouve pour le modèle. Elle résulte donc de la combinaison de dispersions rotatoires partielles de signes opposés dont l'origine ne peut pas être précisée en raison de l'inaccessibilité des transitions électroniques optiquement actives correspondantes masquées par l'absorption du solvant.

La dispersion rotatoire complexe observée dans le méthanol + CaCl_2 se retrouve pour le modèle; ce n'est donc pas un phénomène conformationnel lié à la nature macromoléculaire du polyamide mais un phénomène chimique lié à la nature chimique du motif monomère du polymère.

Il s'agit vraisemblablement de la manifestation sur l'activité optique d'interactions de type donneur-accepteur que l'on a mis en évidence entre des composés amidés et certains sels minéraux et qui conduisent à la formation de composés d'addition dont la nature est encore mal définie. Dans le chapitre suivant, nous allons essayer de vérifier cette hypothèse.

C H A P I T R E IV

INTERACTIONS DE CaCl_2 AVEC LE MODELE EN SOLUTION ET A L'ETAT SOLIDE

Dans le chapitre précédent, nous avons abouti à la conclusion que l'activité optique du modèle, et par conséquent celle du polyamide en solution $\text{MeOH} + \text{CaCl}_2$, ne peut s'interpréter que par l'existence d'interaction de forme additive entre le sel et la substance organique.

On sait depuis longtemps que les solutions de composés organiques amidés dans le benzène ou dans l'éther ne peuvent pas être desséchées par le chlorure de calcium anhydre à cause de la formation de complexe (38).

De plus, un certain nombre de publications ont fait état de l'obtention de composés d'addition du type amide-sels minéraux (39-40). Il ne s'agit pas là d'un cas particulier propre au chlorure de calcium, c'est un phénomène général d'interactions donneur-accepteur que l'on rencontre pour de nombreux sels minéraux et de nombreux composés organiques (41).

En ce qui concerne les structures des composés d'addition du CaCl_2 avec les amides, on ne dispose que de peu de renseignements.

Les amides donnent parfois, avec les iodures ou les bromures alcalins et avec d'autres sels, des combinaisons cristallisées qui se forment à partir des composants en solution alcoolique. On ajoute peu à peu à l'amide en solution dans l'alcool absolu, le sel préalablement séché à 120°C (39).

Récemment, ASAHARA, IKEDA et YODA (42) ont étudié l'influence du chlorure de lithium sur la polymérisation du p-vinylbenzamide et d'autres amides vinyliques dans divers solvants.

Dans le DMSO, l'évolution de la réaction de polymérisation ne s'explique que par une complexion du sel sur la fonction amide du monomère, ce qui évite un transfert à l'hydrogène. Les auteurs ont réussi à isoler le composé d'addition p-vinylbenzamide-LiCl par évaporation partielle d'une solution dans le THF.

Par ailleurs, BELLO, HAAS et BELLO (43) ont étudié les interactions du N-méthylacétamide et du N-N-diméthylacétamide avec les sels dénaturants des protéines, et en particulier le chlorure de calcium. Ils ont montré l'existence de fortes interactions qui correspondent à l'un des mécanismes envisagés pour expliquer la dénaturation des protéines.

Pour étudier les composés d'addition en solution, on a recours, la plupart du temps, à des méthodes physico-chimiques classiques telles que des déterminations de masse moléculaire, de viscosité, de conductivité électrique, de potentiométrie (41). En fait, on ne possède de bons renseignements que dans les cas où le complexe a pu être cristallisé à l'état solide. L'activité optique que présente le modèle (-)DCAP est un moyen précieux pour l'étude de ces complexes. En effet, dans le cas où il existe un équilibre, seuls deux des trois composants sont optiquement actifs, ce qui simplifie d'autant la détection et l'interprétation des phénomènes.

Dans ce chapitre, nous allons montrer que l'influence de CaCl_2 sur l'activité optique du modèle en solution est bien provoquée par la formation d'un composé d'addition du type donneur-accepteur ; nous montrerons ensuite que ce composé d'addition existe aussi à l'état solide.

Nous déterminerons sa composition et la constante de complexion en solution.

Enfin nous décrirons l'influence de l'addition du CaCl_2 sur le point de fusion et sur le spectre IR du modèle.

I - MISE EN EVIDENCE DE L'ADDITION DE CaCl_2 SUR LE MODELE

Partant du principe que le chlorure de calcium se fixe sur le modèle pour donner un complexe, on doit pouvoir mettre en évidence la réaction à partir de l'influence des facteurs qui modifient l'équilibre.

Nous avons considéré successivement :

- l'influence de la concentration en CaCl_2 à concentration en modèle constante

- l'influence de la concentration à $\tau = \text{constante}$, τ étant le rapport
$$\frac{\text{nombre de moles de } \text{CaCl}_2}{\text{nombre de moles du modèle}}$$

- l'influence de l'eau sur la DRO du modèle à c et à τ constants

La diminution de la concentration de CaCl_2 à concentration en modèle constante, la dilution à τ constant et l'addition d'eau à τ constant sont autant de facteurs qui diminuent la stabilité du composé d'addition et, par conséquent, leur action doit se traduire par un déplacement de l'équilibre dans le sens de la *décomplexion* c'est-à-dire par la diminution de l'influence de CaCl_2 sur l'activité optique du modèle.

I.1 - Résultats

I.1.1 - Influence de la concentration en CaCl_2 à concentration en modèle fixe

La figure 14 représente l'évolution des DRO du modèle en fonction de τ défini précédemment.

- à $\tau = 0$ c'est-à-dire dans le méthanol pur, la DRO obéit à l'équation de DRUDE à un terme (chapitre III).

Lorsque τ augmente, la DRO devient complexe, change de signe pour redevenir simple et constante aux τ très élevés

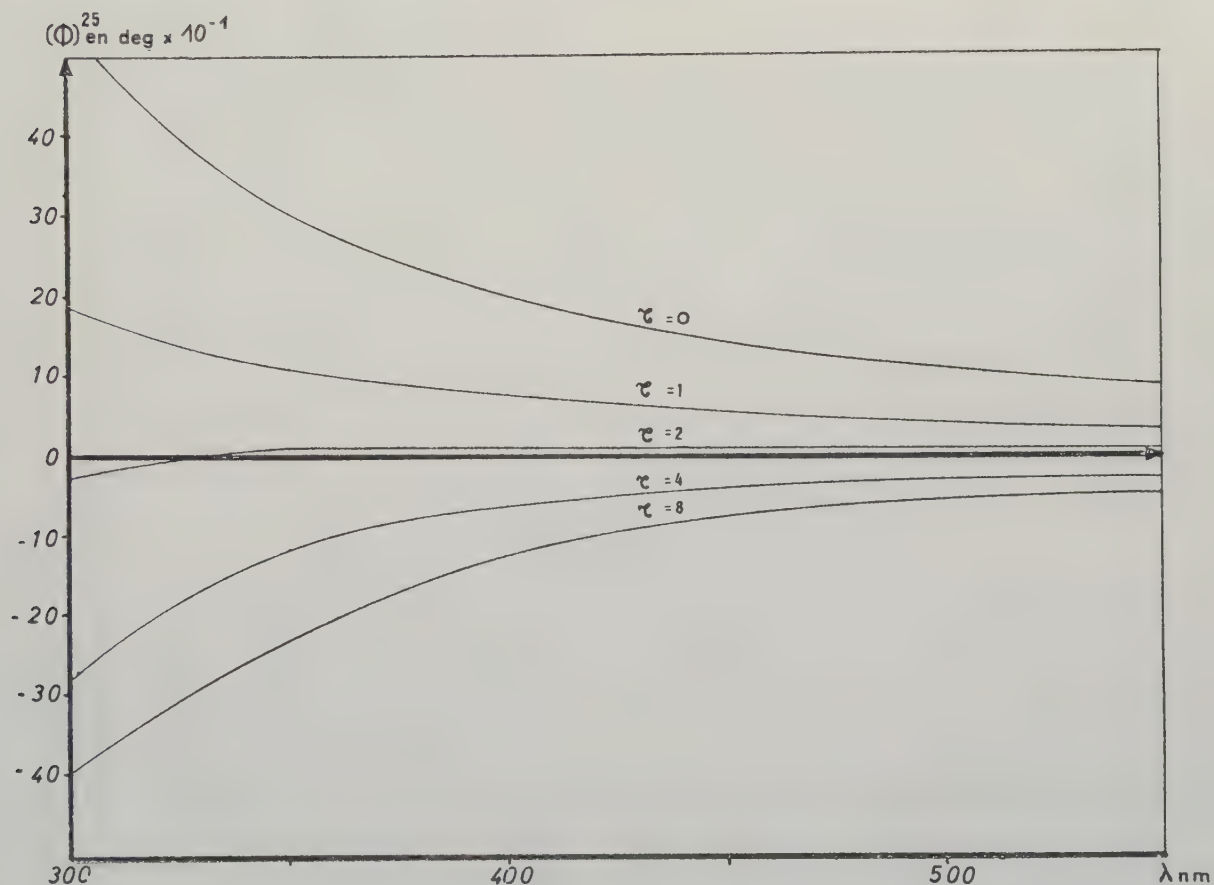


FIGURE 14 : Variation de la DRO du modèle (-)DCAP en solution méthanolique en fonction de la concentration en CaCl_2 définie par τ

I.1.2 - Influence de la concentration à τ constant

La figure 15 représente les variations de $[\alpha]^{25}$ en fonction de la concentration en modèle à $\tau = 80$.

Lorsque c diminue, la courbe de DRO simple pour $c = 0,229\text{g}/100\text{cm}^3$ devient complexe avec une diminution des rotations.

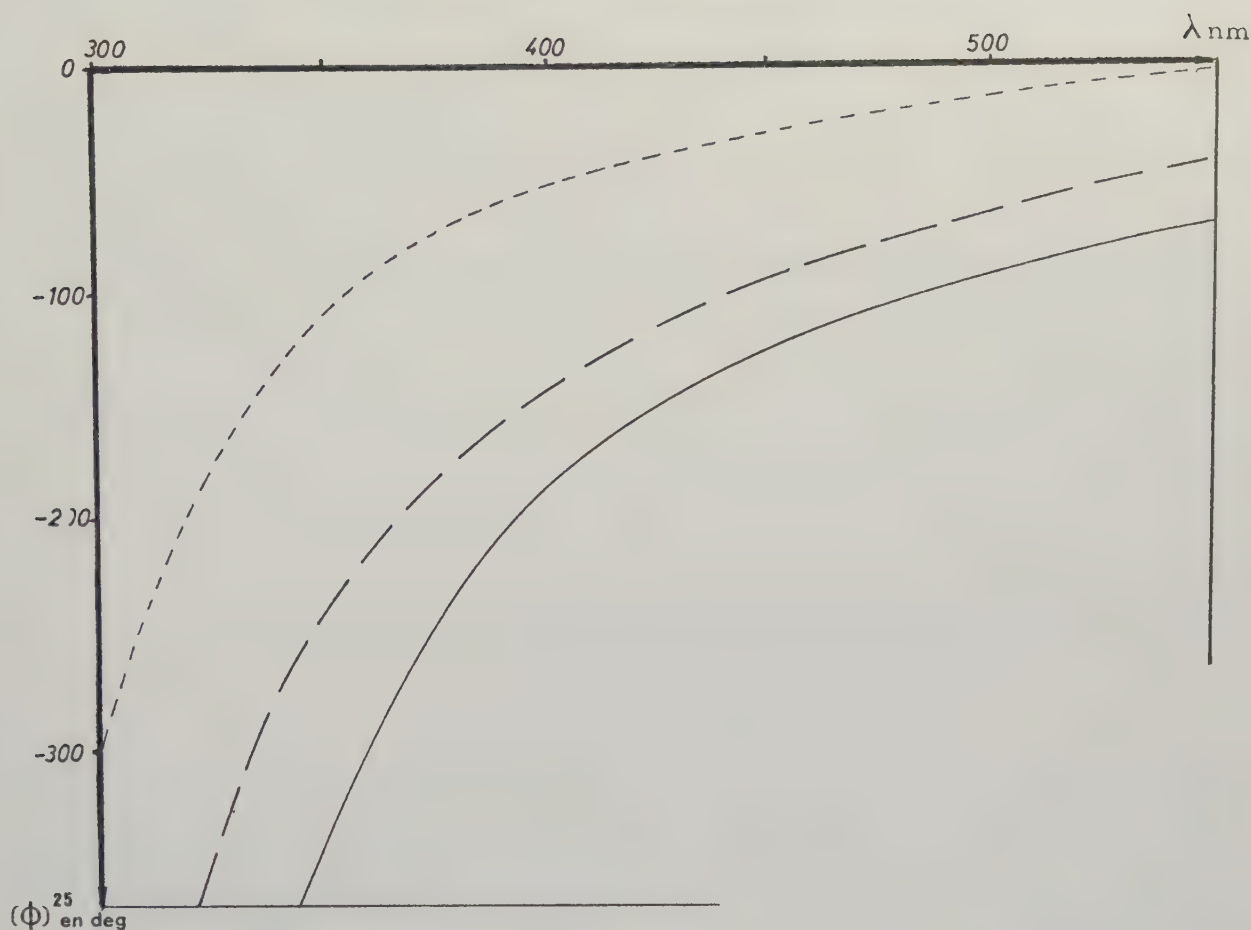


FIGURE 15 : Variation de la DRO du modèle (-)DCAP en fonction de la concentration dans le méthanol + CaCl_2 à $\tau = 80$ constant

1.1.3 - Influence de l'eau à τ et à concentration en modèle constant

Les valeurs de τ et la concentration sont fixées respectivement à 80 et 0,229 g/100 cm³.

La figure 16 représente l'évolution des courbes de DRO au fur et à mesure de l'augmentation de la proportion d'eau

dans la solution.

L'addition d'eau provoque l'apparition d'une DRO complexe allant jusqu'à l'inversion du signe de la DRO.

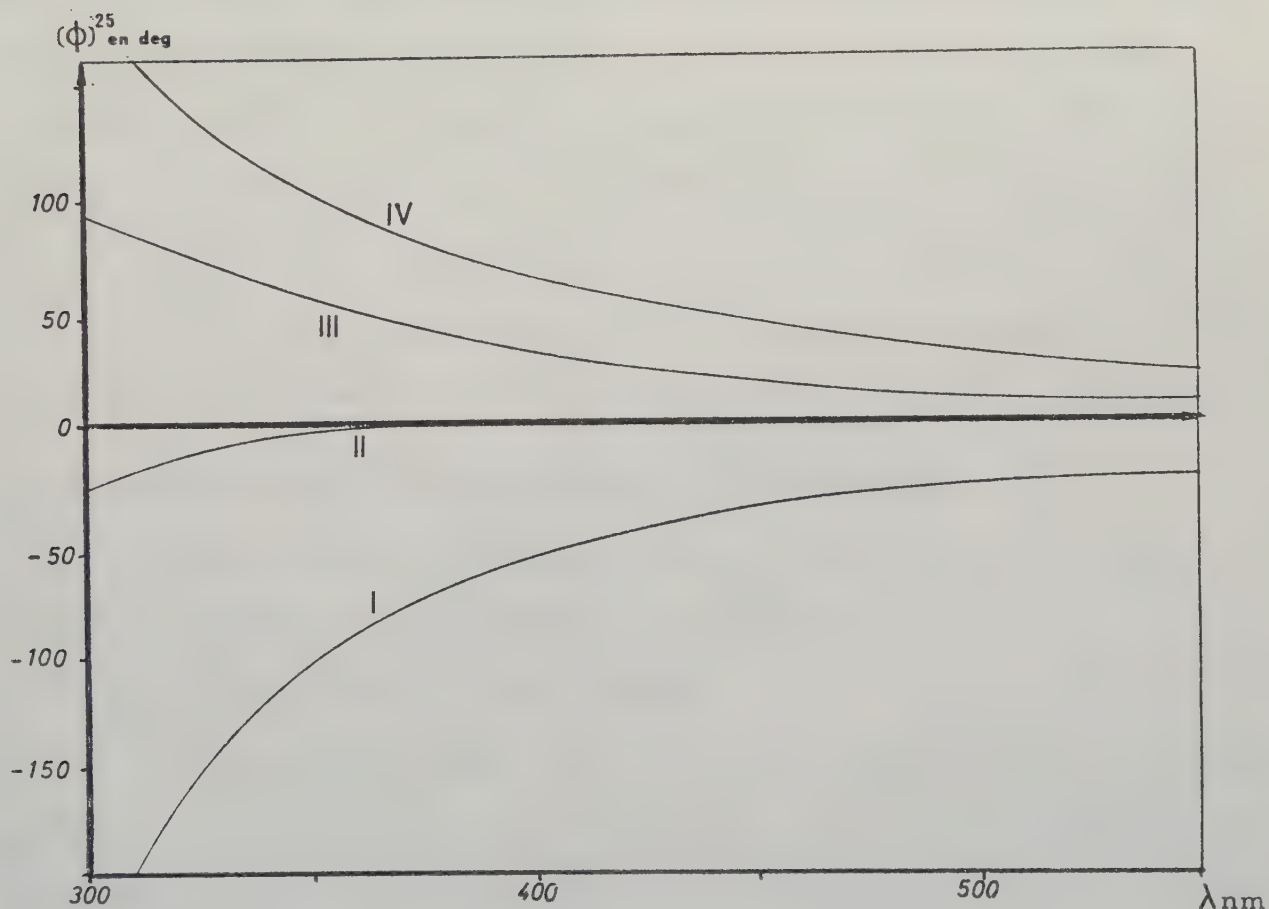


FIGURE 16 : Variation de DRO du modèle en solution méthanolique + CaCl_2 en fonction de la teneur en eau à concentration du modèle et τ constants ($C = 6 \times 10^{-3} \text{ M}$ $\tau = 20$)
I 2,5% , II 5% , III 7,5% , IV 10%

I.2 - Discussion

En prenant comme origine la solution du modèle dans CaCl_2 , on constate, d'après les expériences précédentes, que la

diminution de la concentration relative en CaCl_2 , la dilution à τ constante et l'addition d'eau font apparaître des DRO complexes c'est-à-dire un effet COTTON partiel positif de signe opposé à celui qui est le principal responsable de la DRO du modèle en présence de CaCl_2 en grand excès. Nous avons vu dans le chapitre précédent que la DRO du modèle en solution dans le méthanol sans CaCl_2 est positive; par conséquent, il est logique de penser que l'apparition des DRO complexes résulte de l'apparition de molécules de modèle libre selon l'équation sans préjugé des valeurs y et z



L'existence du complexe en solution est démontrée, toutefois il demeure une incertitude quant à sa composition exacte.

II - DETERMINATION DE LA COMPOSITION DU COMPLEXE

Nous avons considéré d'une part le complexe à l'état solide, d'autre part le complexe en solution.

II.1 - Complexe à l'état solide

Le complexe a été préparé par évaporation d'une solution méthanolique de $(-)\text{DCAP}$ et de CaCl_2 dans un rapport voisin de 1-1, le modèle étant en léger excès.

Après évaporation totale de la solution acétonique, la poudre blanche est lavée par une petite quantité d'acétone chaud qui dissout l'excès de modèle sans dissoudre le complexe.

Toutes les opérations d'évaporation ont été faites en dessiccateur car en solution, le complexe est très sensible à l'eau comme nous l'avons vu précédemment. Le complexe fond assez nettement vers 240°C . Cette fusion est réversible et permet d'éliminer les traces d'eau. Il faut toutefois noter que l'hygroscopie

importante de CaCl_2 anhydre disparaît lorsqu'il est additionné

sur le modèle ce qui constitue une autre preuve de l'association.

Le calcium a été dosé par l'EDTA (45). Pour effectuer le dosage, le complexe dissous dans un peu de méthanol, a été détruit par addition d'un grand excès d'eau.

Le chlore est dosé par la méthode CHARPENTIER-VOLHARD (46). Pour une molécule de modèle, on trouve 1,1 molécule de CaCl_2 .

Compte tenu de la méthode de purification qui n'assure pas une grande pureté, on peut considérer que le composé d'addition renferme 1 mole de CaCl_2 par mole de modèle ; d'où la formule $(y \text{ (-)DCAP-} y \text{ CaCl}_2)$. Le nombre de molécules y engagées dans le composé d'addition ne peut pas être déterminé par cette méthode.

II.2 - Complexe en solution méthanolique

Nous nous sommes attachés à la détermination d'une constante d'équilibre de formation du composé d'addition.

II.2.1 - Détermination de la constante d'association en solution

L'analyse volumétrique a montré que la réaction d'association était du type :



On peut appliquer la loi d'action de masse à une telle réaction et définir une constante d'association K avec :

$$K = \frac{(y \text{ modèle} - y \text{ CaCl}_2)}{(\text{modèle})^y (\text{CaCl}_2)^y}$$

Les termes entre parenthèses représentent les concentrations des diverses espèces à l'équilibre.

Soient :

- C_m la concentration molaire totale en modèle
- (m) la concentration molaire en modèle à l'équilibre
- C_x la concentration molaire totale en chlorure de calcium

- (x) la concentration molaire en chlorure de calcium à l'équilibre
- (mx) la concentration molaire de l'espèce associée, à l'équilibre
- τ le rapport des concentrations molaires totales de chlorure de calcium et de modèle.

A l'équilibre, on a le système d'équations suivant :

$$(1) \quad K = \frac{(mx)}{(m)^y (x)^y}$$

$$(2) \quad C_m = (m) + (mx)$$

$$(3) \quad C_x = (x) + (mx)$$

$$(4) \quad \tau = \frac{C_x}{C_m}$$

On a 3 équations (1), (2), (3) à 4 inconnues (m), (mx), (x) et K. Le système n'est soluble que si l'on peut atteindre expérimentalement une de ces inconnues.

Les méthodes électrochimiques sont inapplicables dans le cas présent. En effet, nous avons pensé utiliser une électrode spécifique donnant l'activité du calcium libre, mais ces électrodes ne fonctionnent qu'en milieu aqueux.

Par contre, l'activité optique, qui nous a permis de détecter le phénomène, va également nous donner la possibilité de calculer K.

En effet, pour $\tau = 0$ il n'y a pas de fixation et l'on détermine ainsi le pouvoir rotatoire spécifique molaire du modèle.

Au-delà de $\tau = 80$, on n'observe plus de variation notable de pouvoir rotatoire, c'est-à-dire que l'équilibre est entièrement déplacé vers la droite et l'on accède ainsi au pouvoir rotatoire spécifique molaire de l'espèce associée.

Pour les valeurs intermédiaires de τ il est facile de déterminer le système à l'équilibre.

Soient :

- $[\phi_m]$ le pouvoir rotatoire spécifique molaire du modèle
- $[m_x]$ le pouvoir rotatoire spécifique molaire de l'espèce associée
- (α) le pouvoir rotatoire pour une certaine valeur de c

On a :

$$(\alpha)_{obs} = (\alpha) + (\alpha)_{mx}$$

$(\alpha)_m$ et $(\alpha)_{mx}$ étant les contributions respectives des espèces de concentration (m) et (mx)

Si on suppose que $[\phi_m]$ et $[\phi_{mx}]$ sont indépendants des concentrations, on a, l étant le trajet optique (en dm) :

$$(\alpha)_m = \frac{1}{10} [\phi_m] (m)$$

$$(\alpha)_{mx} = \frac{1}{10} [\phi_{mx}] (mx)$$

donc

$$(\alpha)_{obs} = \frac{1}{10} [\phi_m] (m) + [\phi_{mx}] (mx) \quad (5)$$

Dans cette équation, les inconnues sont (m) et (mx) .

En reliant aux équations (2) et (3) on résout facilement le système, ce qui permet de calculer pour diverses valeurs de les concentrations : (m) , (x) et (mx) à l'équilibre donc K pour diverses valeurs. Les calculs ont été effectués pour différentes valeurs de y . Les meilleurs résultats sont obtenus pour $y = 1$.

II.2.2 - Résultats expérimentaux

La figure 17 représente les variations du pouvoir rotatoire d'une solution 6×10^{-3} M du modèle dans le méthanol en présence d'une quantité croissante de CaCl_2 définie par τ (trajet optique : 0,5 dm) pour deux longueurs d'onde (400 et 300 nm) éloignées des transitions électroniques situées vers 200nm.

Les résultats du calcul à partir des données expérimentales précédentes sont réunis dans le tableau XIV.

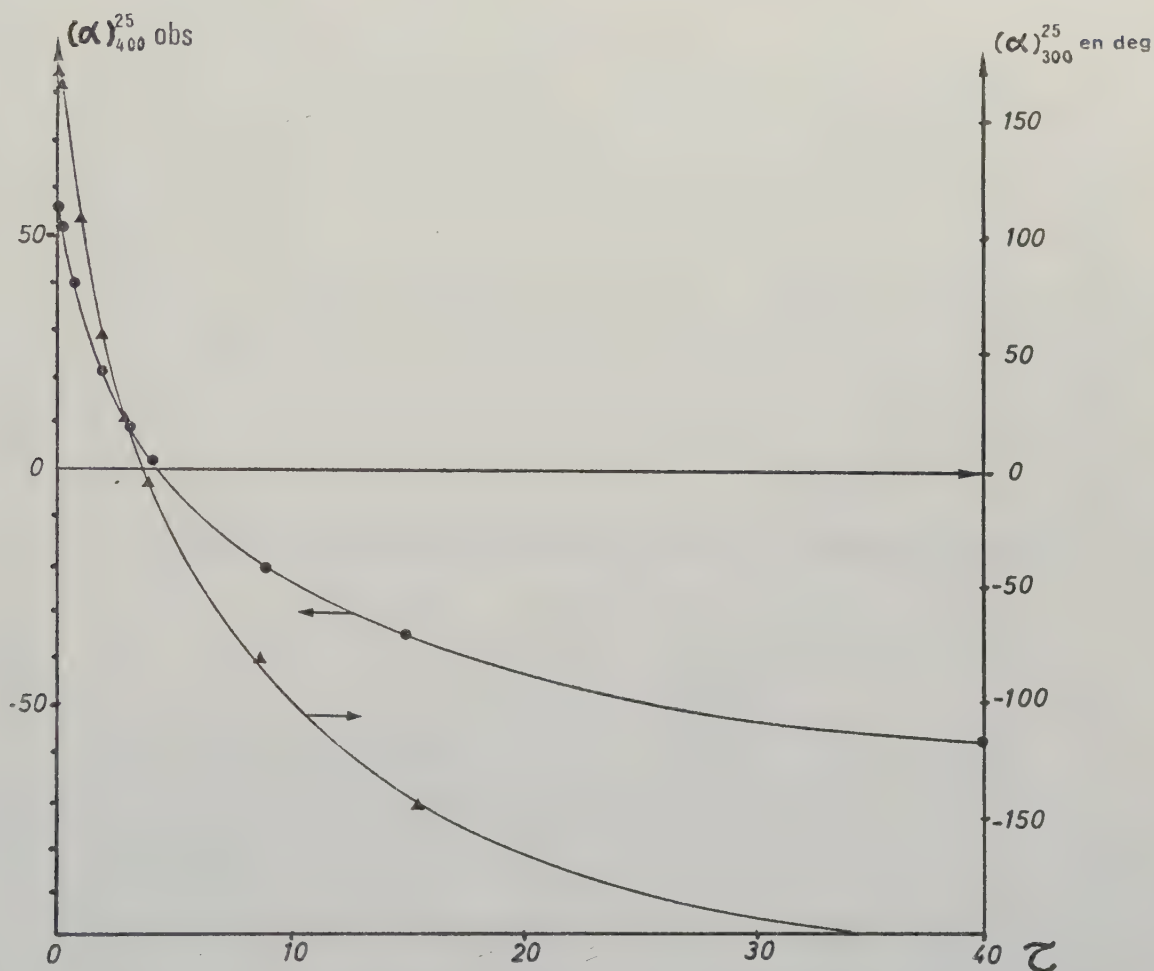


FIGURE 17 Variation du pouvoir d'une solution $6 \times 10^{-3} M$ de modèle (-)DCAP dans le méthanol mesuré à 400 $\square$ et 300 $\bullet$ nm en fonction de la proportion de $CaCl_2$ présent définie par $\tau = \frac{\text{nb de moles de } CaCl_2}{\text{nb de moles de (-)DCAP}}$

II.2.3. - Discussion

Mis à part les résultats pour les très faibles et très grandes valeurs de τ , où le calcul est imprécis (car on obtient (x) et (mx) par des différences), les valeurs trouvées aux 2 longueurs d'onde sont concordantes et la constante de K pour un large domaine de variation de τ vérifient à posteriori l'hypothèse de

T A B L E A U X I V

CALCUL DE LA CONSTANTE D'ASSOCIATION POUR $C_m = 6 \cdot 10^{-3}$ M

$\lambda = 400 \text{ nm}$						$[\phi_m] = + 196^\circ$					$[\phi_{mx}] = - 196^\circ$					$\lambda = 300 \text{ nm}$					$[\phi_m] = + 548^\circ$					$[\phi_{mx}] = - 709^\circ$																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																							
		$(\alpha) \cdot 10^3$	(x)	(m)	(mx)	K																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																											

K = 44

Log K = 1,64

K = 41

log K = 1,61

T A B L E A U XV

Comparaison des $(\alpha)_{400}^{25}$ expérimentaux et calculés à partir de la constante $K = 44,6$

τ	$(\alpha)_{1u \times 10^3}$	$(\alpha)_{calculé \times 10^3}$
0	+ 58,6	+ 58,8
0,2	+ 52	+ 53,9
0,8	+ 39,6	+ 41,4
0,4	+ 28,8	+ 30,9
2	+ 23,2	+ 22,2
3	+ 10,7	+ 10,6
4	+ 2	+ 1,8
8	- 19	- 19,1
16	- 37	- 35,6

l'association 1-1 entre le modèle et CaCl_2 .

L'ordre de grandeur ($K = 42 \pm 2$) montre également que s'il y a association, on ne peut considérer qu'il s'agit d'une complexion propre (pour laquelle la constante de stabilité serait beaucoup plus élevée) et que le système est labile (ne se forme complètement que si τ est élevé).

REMARQUES

a) le même calcul effectué sur des valeurs de pouvoir rotatoire à 550 nm est moins satisfaisante. On trouve une valeur moyenne $K = 50$; ceci s'explique par les erreurs plus importantes sur les données expérimentales, (α) étant plus faible à cette longueur d'onde. Toutefois le résultat est acceptable, puisque du même ordre de grandeur que précédemment.

b) nous avons recalculé les pouvoirs rotatoires expérimentaux à 400 nm en prenant $K = 44,6$ et nous avons comparé les (α) lus aux (α) recalculés (tableau XV).

Ces résultats, compte tenu des erreurs expérimentales et de la valeur arbitraire choisie pour K sont en très bon accord.

c) la valeur de K obtenue pour $\lambda = 300$ nm est légèrement inférieure. Il est probable qu'à cette longueur d'onde, la contribution d'autres transitions électroniques devient sensible par l'effet dispersif de la DRO.

III - COMPARAISON DES SPECTRES IR DU COMPOSE D'ADDITION (-)DCAP- CaCl_2 ET DU MODELE (-)DCAP

Les spectres des deux composés sont réunis sur la figure 18. Pour éliminer les traces d'eau du complexe, celui-ci a été fondu à 240°C puis refroidi avant d'être pastillé dans KBr.

On constate des modifications non négligeables dans la zone des vibrations de valence N-H à 3300 cm^{-1} et C = O à 1635 cm^{-1} ainsi qu'en d'autres points du spectre : 1250 cm^{-1} et 775 cm^{-1} .

Ces différences confirment l'existence d'un composé d'addition qui fait intervenir vraisemblablement les groupes C = O et NH mais les renseignements obtenus sont insuffisants pour permettre l'attribution d'une formule développée.

LINDQUIST (41) dans son ouvrage ne donne aucun renseignement structural sur les composés d'addition de CaCl_2 .

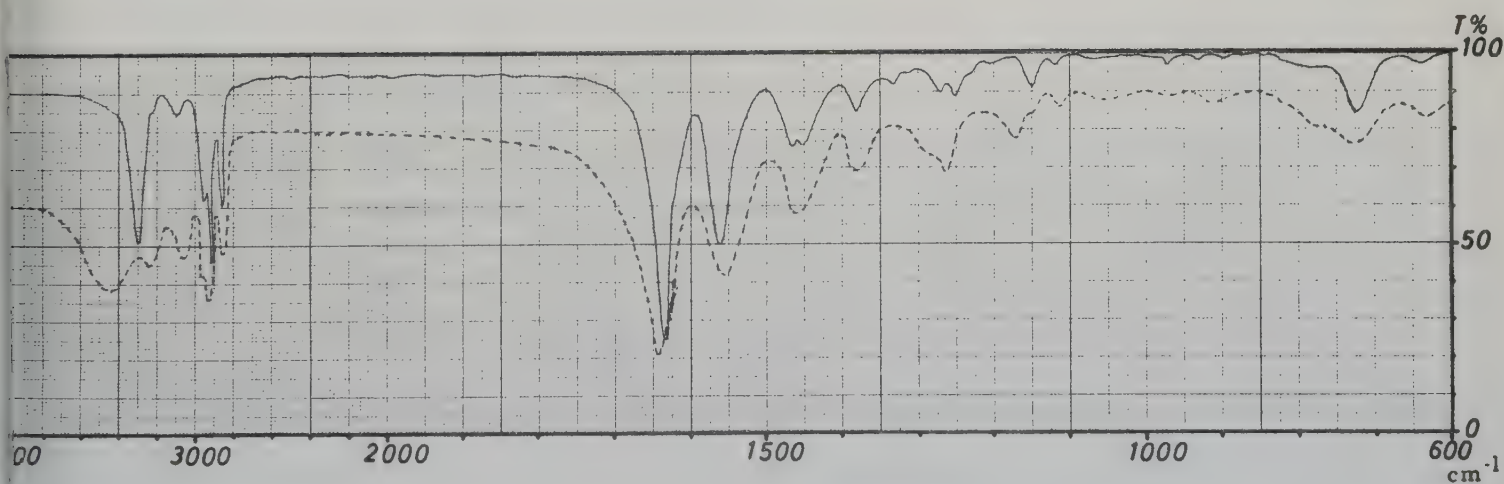
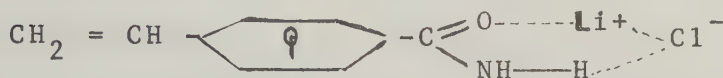


FIGURE 18 : Comparaison des spectres IR des modèles — et du complexe modèle- CaCl_2 - - - - -

Dans le cas de l'addition de LiCl sur le p-vinylbenzamide, ASAHARA, IKEDA et YODA (42) ont proposé une formule cyclique faisant intervenir les groupes C=O et NH selon le schéma suivant :



Dans le cas du modèle (-)DCAP qui possède deux fonctions amide non équivalentes et de CaCl_2 qui est un sel de métal divalent, l'attribution d'une formule développée nécessitent de plus amples informations et l'intervention d'un spécialiste. Elle dépasse les limites de notre travail sur les polymères.

IV - CONCLUSIONS

Nous retiendrons de cette étude que l'hypothèse, selon laquelle l'apparition d'un effet COTTON négatif par addition de CaCl_2 est liée à la formation d'un composé d'addition entre le modèle et le sel, est vérifiée.

En effet, nous avons montré que ce complexe existe en solution ; nous l'avons isolé avec une pureté suffisante pour déterminer sa composition 1-1 confirmée par la détermination de la constante de l'équilibre de formation en solution.

D'après la comparaison des spectres IR du modèle et du complexe, on peut penser que l'addition se fait par l'intermédiaire des groupes C=O et NH mais les renseignements sont insuffisants pour proposer une représentation du complexe.

Ces résultats étant précisés, on peut affirmer que la DRO du polyamide (-)Me,2-10 dans le méthanol additionné de CaCl_2

est provoquée par la complexion du sel sur les fonctions amides portées par la macromolécule.

En fait, la réaction n'est pas complète compte tenu du caractère labile du composé d'addition et la nature macromoléculaire du polyamide.

Dans ces conditions, le polymère est constitué de motifs normaux qui, par rapport au modèle, possèdent une DRO positive, et de motifs additionnés avec CaCl_2 , qui possèdent une DRO négative. La DRO du polyamide résulte donc de la somme de ces deux contributions partielles de signes opposés.

Nous sommes dans l'un des cas décrits par VERT (1) dans lesquels on peut observer une DRO complexe obéissant à une équation de MOFFITT. L'activité optique du polyamide en solution dans le méthanol + CaCl_2 se trouve donc interprétée.

De même que nous avons isolé le composé d'addition du modèle et de CaCl_2 , nous avons essayé d'isoler le polyamide additionné de CaCl_2 .

C H A P I T R E V

INTERACTIONS DE CaCl_2 AVEC LE POLYAMIDE A L'ETAT SOLIDE

Nous avons montré qu'en solution, le chlorure de calcium est lié à la macromolécule par l'intermédiaire des fonctions amides avec lesquelles il donne un composé d'addition.

Le composé d'addition modèle ((-)-DCAP- CaCl_2) solide a été étudié dans le chapitre précédent. Nous avons constaté d'une part que le chlorure de calcium modifie les propriétés du modèle (point de fusion, solubilité, spectre IR) et d'autre part que le modèle modifie les propriétés du chlorure de calcium, celui-ci perdant en particulier son caractère hygroscopique.

Par ailleurs, nous avons constaté que la présence du chlorure de calcium le long de la chaîne macromoléculaire modifie les propriétés du polyamide en solution. Dans l'espoir que cette modification s'étende aux propriétés du polymère à l'état solide, nous avons envisagé d'isoler le polyamide additionné de CaCl_2 .

Après avoir tenté de l'isoler par évaporation comme pour le modèle, nous avons retenu la méthode de précipitation fractionnée. Elle présente l'avantage d'éviter un trop grand entraînement du sel non lié dont la présence en excès dans la solution est nécessaire pour assurer la complexation et par voie de conséquence, la solubilisation.

Dans ce chapitre, nous considérerons d'abord l'obtention par précipitation fractionnée du polyamide complexé par le chlorure de calcium. Nous analyserons ensuite les différentes fractions et nous décrirons quelques unes de leurs propriétés.

Un intérêt particulier sera porté à l'influence du chlorure de calcium sur la fusion du polyamide.

I - OBTENTION DE COMPOSE D'ADDITION POLYAMIDE + CaCl_2

I.1 - Précipitation fractionnée

Pour passer en solution, la macromolécule polyamide doit porter un nombre minimum de mole de CaCl_2 . Cette quantité n'est atteinte que pour une concentration élevée de CaCl_2 dans la solution compte tenu du caractère labile du complexe.

Pour isoler le complexe polymérique, nous sommes partis du principe qu'en ajoutant brusquement un non-solvant à une solution de polyamide concentré en CaCl_2 , on devait pouvoir précipiter le polymère sans que le déplacement de l'équilibre d'association dans le sens de la décomplexion ait eu le temps de se produire totalement.

Des essais de précipitations fractionnées par addition de méthanol pur (non-solvant) dans une solution de polyamide dans $\text{MeOH} + \text{CaCl}_2$ n'ont pas donné de bons résultats. Nous avons mis cet échec sur le compte de l'influence particulière des sels minéraux dissous dans le méthanol qui se distingue des autres alcools, ainsi que nous l'avons déjà signalé pour KCl dans le chapitre III.

En utilisant une solution de *chlorure de calcium* dans l'*éthanol absolu* comme solvant et de l'*éthanol pur* comme non-solvant, les résultats ont été bien meilleurs. Ils sont réunis dans le tableau XVI.

La fraction F1 correspond à l'excès de polyamide à la "saturation apparente". Il s'agit en réalité de grains de polymère

très gonflés dont la dissolution est rendue difficile à cause de la viscosité de la solution, ce qui permet de parler de "saturation apparente".

T A B L E A U X V I
=====

Fractionnement par addition d'éthanol pur à une solution du poly (-)Me,2-10 dans l'éthanol + CaCl_2 2M/1

FRACTIONS	Volume de EtOH ajouté	Poids des fractions (g)	Volume final de la solution (cm ³)	Molarité finale en CaCl_2
F1	0	1,89	500	2M/1
F2	250	0,90	750	1,3M/1
F3	250	1,04	1000	1M/1
F4	250	0,22	1250	0,8M/1
F5	500	0,57	1750	0,6M/1
F6	500	0,25	2250	0,4M/1
F7	(acétone)	2,10	2250 + 500 ml d'acétone	0,28M/1
TOTAL		6,97	2750 ml	

Les fractions F2, F3, F4, F5, F6 se présentent tout d'abord sous forme de très fines gouttelettes en émulsion qui donnent après une décantation lente une couche visqueuse au fond du récipient.

La fraction F7 donne une poudre blanche très fine qui correspond à des petites masses moléculaires.

II - CARACTERISATION DES DIVERSES FRACTIONS PRECIPITEES

Ces fractions ont été caractérisées par leur teneur en chlorure de calcium et par leurs propriétés physico-chimiques : fusion, viscosité dans l'acide formique à 90%, dans le méthanol + CaCl_2 1M et CaCl_2 2M et spectres IR.

II.1 - Analyse, fusion et viscosités

Les résultats concernant l'analyse, la "fusion" et les viscosités F2, F3, F4 sont réunis dans le tableau XVII.

T A B L E A U XVII

Teneur en CaCl_2 , zone de fusion et viscosités des fractions F2, F3, F4

FRACTION	Teneur en CaCl_2 par motif mono	Zone de fusion	$[\eta]^{25}$ HCOOH 90%	$[\eta]^{25}$ méthanol + CaCl_2 1,02M	$[\eta]^{25}$ méthanol + CaCl_2 2M
F2	0,41 ⁺ 0,4	290-310°	0,35	0,42	0,46
F3	0,40 ⁺ 0,4	290-310°	0,24	0,36	0,34
F4	0,40 ⁺ 0,4	290-310°	0,14	0,24	0,25

Les trois fractions considérées ont une teneur en sel constante, aux erreurs expérimentales près. Par contre, leurs viscosités diminuent d'une fraction à l'autre dans le sens du fractionnement, que ce soit dans l'acide formique à 90%, le méthanol + CaCl_2 1M ou 2M. Le fractionnement s'effectue donc selon les masses moléculaires et non selon la teneur en CaCl_2 . Notons que le polyamide de départ a des viscosités intrinsèques de 0,34 dans l'acide formique à 90% et 0,40 dans le méthanol + CaCl_2 2M.

La fusion de ces polyamides transformés se situe entre 290-310°. La substance blanche fond lentement pour donner une

phase liquide visqueuse qui se solidifie au refroidissement. Cette fusion est réversible. Par rapport au polyamide de départ, on note une élévation du point de ramollissement d'une bonne centaine de degrés. Cette variation est comparable à celle que nous avons observée entre le complexe modèle + CaCl_2 et le modèle libre.

L'addition d'une grande quantité d'eau à une solution du complexe polymérique dans l'acide formique redonne le polyamide de départ, ce qui démontre que les changements de propriétés que nous mentionnons ne sont pas dus à une modification chimique irréversible. Ils résultent uniquement de la présence de sel additionné.

II.2 - Dispersions rotatoires

Les courbes de DRO des fractions F2, F3 et F4 dans le méthanol + CaCl_2 1M sont représentées figure 19.

Elles se superposent parfaitement, ce qui confirme d'une part l'identité de leur composition chimique et d'autre part l'indépendance du pouvoir rotatoire de la masse moléculaire. dans ces conditions.

II.3 - Spectres IR

Comme nous l'avons fait pour le complexe modèle + CaCl_2 dans le chapitre précédent, nous avons comparé le spectre d'absorption IR du complexe polymérique à celui du polyamide libre. (figure 20).

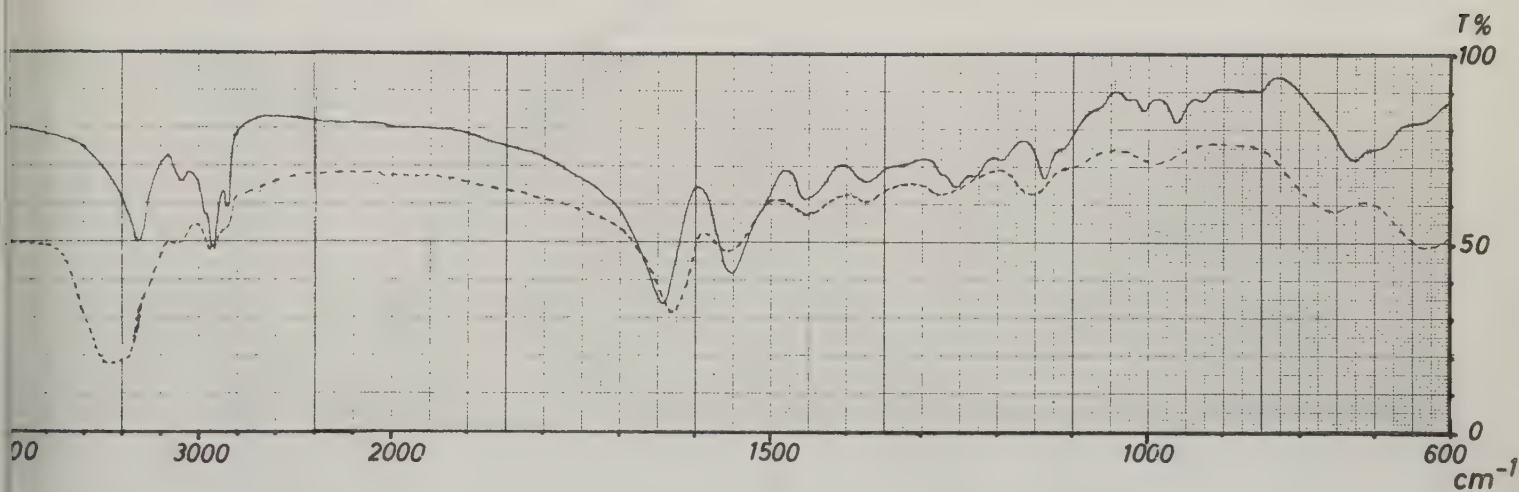


FIGURE 19 : Comparaison des spectres IR du polyamide (-)Me,2-10
et de son complexe avec CaCl₂ (fraction F2)

———— polyamide libre

----- complexe F2

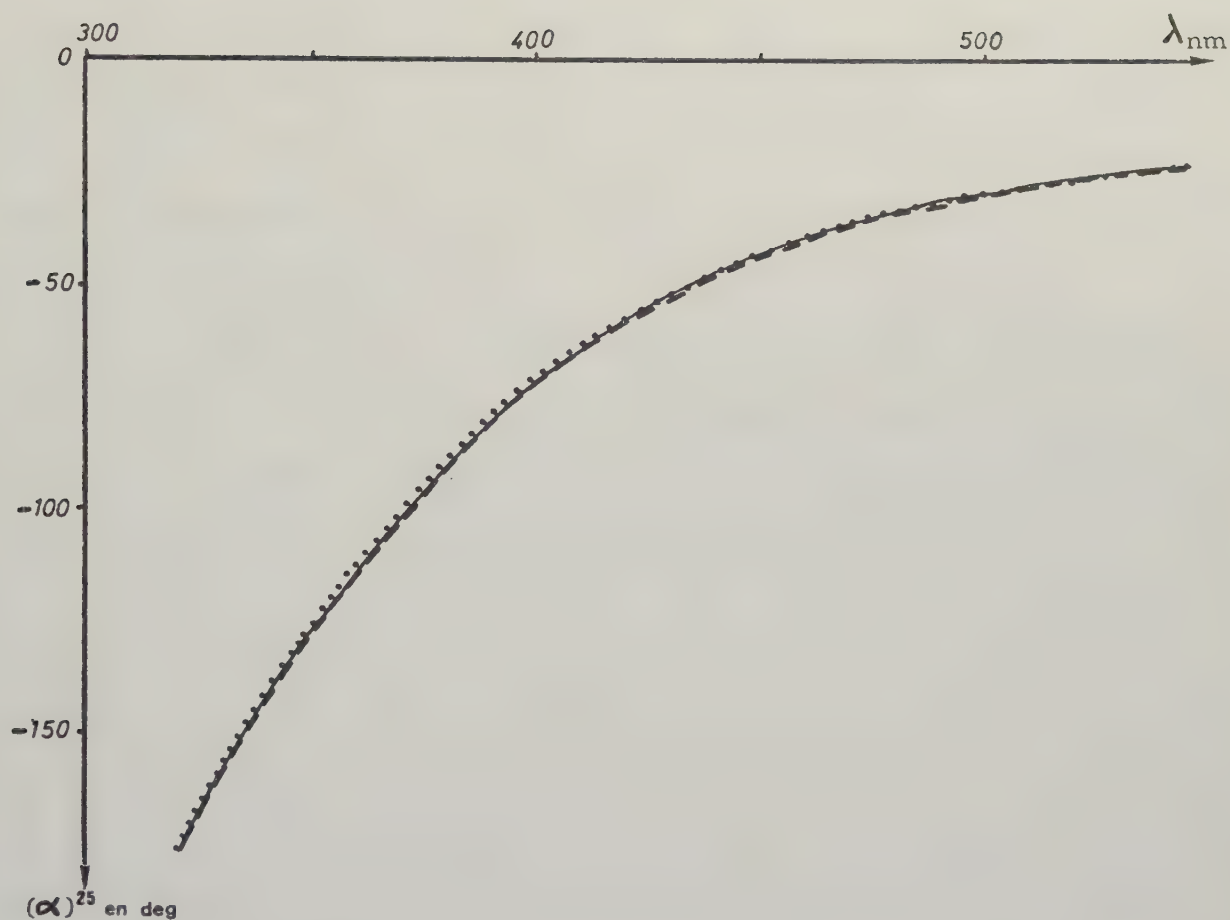


FIGURE 20 : Comparaison des courbes de DRO des fractions F2, F3, F4 en solution dans le méthanol + CaCl_2 1M
 F2, -----F3, _____ F4

On retrouve une modification dans la zone de vibration de valence NH à 3300 cm^{-1} avec notamment l'apparition d'une bande large à 3420 cm^{-1} et un léger déplacement de l'harmonique de la bande amide II à 3100 cm^{-1} . On note également un changement de forme de la bande à 1250 cm^{-1} du polyamide. Les deux épaulements situés de part et d'autre du pic central disparaissent en présence de sel.

III - CONCLUSIONS

Nous avons réussi à isoler plusieurs fractions de polyamide (-)Me,2-10 complexe avec du chlorure de calcium; les diverses fractions ont la même composition chimique et les mêmes propriétés physico-chimiques à l'exception de la masse moléculaire qui varie d'une fraction à l'autre.

L'élévation du point de ramollissement consécutive à l'addition de CaCl_2 le long de la chaîne macromoléculaire apparaît comme un résultat très intéressant de modifications des propriétés de polymères par interactions spécifiques réversibles.

C O N C L U S I O N S G E N E R A L E S

=====

Ce travail avait pour but l'étude des propriétés des polyamides à l'aide de mesures spectropolarimétriques de l'activité optique.

La préparation d'un polyamide optiquement actif non régulier, le polysébacamide du (-) diamino 1,2 propane, a permis d'éliminer de prime abord l'hypothèse d'une conformation préférentielle en solution dont on connaît l'influence prépondérante sur l'activité optique lorsqu'elle existe.

L'ensemble du travail repose essentiellement sur la comparaison des propriétés du polymère avec celles d'un modèle convenablement choisi, le N-N dīcaproyl (-)diamino 1,2 propane.

Cette comparaison a porté d'une part, sur leurs comportements en solution pour l'interprétation des dispersions rotatoires du polymère dans les différents solvants et, d'autre part, sur leurs comportements à l'état solide pour interpréter les spectres IR avec ou sans addition de chlorure de calcium.

Quel que soit le solvant considéré : m-crésol, acide formique pratiquement pur ou en présence de quantité variable d'eau, méthanol + CaCl_2 et méthanol + KCl , les DRO du polymère simples ou complexes ont été attribuées uniquement à la contribution des motifs monomères.

Dans l'acide formique, où le polyamide présente un comportement polyélectrolytique lié à l'ionisation de certaines fonctions amide, la comparaison avec le modèle a permis de faire la distinction entre la contribution des différents facteurs influençant la DRO dans ces conditions : *transitions électroniques des chromophores*,

ionisations et changements de conformations des chromophores. Les transitions électroniques des chromophores amide expliquent la nature complexe des DRO dans l'acide formique quelle que soit la teneur en eau, en présence ou en absence d'ionisation. Dans l'acide formique à 98%, l'ionisation des fonctions amide provoque des modifications au niveau de ces transitions électroniques dans l'U.V qui se traduisent par des changements d'activité optique dus à l'effet dispersif de la DRO.

Le changement de répartition statistique des conformations et de solvatation au cours du travail d'extension consécutif à l'ionisation a seulement une faible influence sur les DRO et affecte davantage la constante A que λ_c dans l'équation de DRUDE à un terme.

Dans le méthanol en présence de sels minéraux (KCl, CaCl_2), la nature complexe des DRO a été attribuée à des interactions de type "donneur-accepteur" entre les fonctions amide et le sel.

Cette interprétation a été confirmée de façon très sûre. La constante de complexion en solution et la composition du composé d'addition (CaCl_2 - (-)DCAP) ont été déterminées pour le modèle.

Dans le cas du polymère, seule une partie des fonctions sont complexées. On est alors en présence d'une macromolécule constituée de motifs non complexés ayant une DRO positive et de motifs complexés ayant une DRO négative. Dans ces conditions, la DRO qui résulte de l'addition des deux contributions partielles de signes opposés, apparaît complexe.

Ces résultats peuvent être comparés à l'action dénaturante du chlorure de calcium vis à vis des polypeptides et surtout des protéines. Toutefois, l'interaction du sel avec le polymère se

traduit par l'apparition d'une DRO complexe et non par sa disparition, ce qui confirme les différences fondamentales entre les poly- α -amino acides et les autres polyamides du point de vue activité optique. Dans un souci de généralisation et d'ouverture vers l'avenir, on peut signaler que les additions du type "donneur-accepteur", mises en évidence pour le modèle et le polymère, tous deux de type amide, ne sont pas les seuls.

En effet, de nombreuses fonctions oxygénées (aldéhyde, cétone, esters, etc...) ou renfermant d'autres hétéroatomes, sont susceptibles de donner des composés d'addition avec les sels minéraux; par conséquent, on peut penser que la plupart des polymères porteurs de ces fonctions seront susceptibles de présenter des phénomènes d'interactions de même type.

Il ne fait aucun doute que l'étude de ces interactions constituera un vaste domaine d'exploration de la chimie macromoléculaire.

Ces complexes d'addition des polyamides pourront être étudiés en plus grand nombre tant par la variété des polyamides que par la variété des techniques en solution et à l'état solide.

On devra aussi approfondir les études entreprises et découvrir la stéréochimie, les variétés de préparations et diverses propriétés des complexes identifiés.

P A R T I E E X P E R I M E N T A L E

I - PREPARATION DES INTERMEDIAIRES

I.1 - Diamino-1,2 propane

Le diamino-1,2 propane technique racémique utilisé est un produit commercial K & K qu l'on distille sous vide (52°C, 15mm Hg). Sa pureté a été déterminé par titrage volumétrique à l'aide de solutions titrées d'HCl.

La séparation optique de ces isomères a été faite par la méthode décrite par DWYER (30).

I.2 - Dédoublément

150 g de diamino-1,2 propane racémique (technique) sont lentement ajoutés à une solution de 400 g de d-acide tartrique dans 450 ml d'eau froide. Le mélange est refroidi d'abord à température ambiante puis à 5°C. Des cristaux blancs de distéréoisomères précipitent. Ils sont filtrés, lavés avec 100 ml d'eau froide puis séchés.

Les cristaux sont recristallisés dans 600 ml d'eau chaude additionnée de 40 ml d'acide acétique comme stabilisant et d'une spatulée de charbon actif.

Après 5 minutes de reflux, la solution est filtrée puis laissée à cristalliser au repos.

Les cristaux sont filtrés et séchés. La même opération est répétée dix fois en diminuant chaque fois la quantité de solvant proportionnellement à la masse des cristaux recueillis.

On obtient le d-tartrate de (-)diamino-1,2 propane :

pf : 164°C $[\alpha]_{436}^{25} = 41,6^{\circ} \text{ (c = 0,764 g/100cm}^3\text{)}$

Pour régénérer l'amine, on dissout le sel dans une solution con-

centrée de NaOH ; l'amine est extraite à l'éther et séchée sur sulfate de magnésium pendant 24 heures.

Après séparation de l'éther par distillation à la pression atmosphérique, on distille sous vide le (-)diamino-1,2 propane (62°C 15mmHg).

I.3 - Chlorures carboxyliques

Les réactifs utilisés sont des produits commerciaux de marque K&K. Ils sont distillés sur colonne à bande tournante. Les vérifications de pureté chimique sont faites par mesures des indices de réfraction et comparaison avec les valeurs indiquées dans la littérature.

Les résultats sont groupés dans le tableau XVIII.

T A B L E A U XVIII

Contrôle de pureté chimique des chlorures carboxyliques

CHLORURE CARBOXYLIQUE	CONDITION DE DISTILLATION		INDICES DES REFRACTIONS	
	Temp. °C	Pression	dans la litt. 188	trouvé à 20°C
Sebacoyl	212	15 mm	1.4684	1.4683
Adipyle	118	15 mm	-	1.4438
Succinyl	70	15 mm	1.4412	1.4409
Caproyl	116	15 mm	-	-

II - POLYCONDENSATION

II.1 - Poly $(\frac{+}{-})$, (+), (-)Me₂-10

On prépare des solutions aqueuses diamino-1,2 propane $(\frac{+}{-})$, (+) et (-) (0,4 mole/litre) Série (S₁) et de dichlorure de sébacyle dans le tétrachlorure de carbone (0,2 mole/litre) série (S₂)

Dans un mixeur du type "WARING" permettant une vitesse de rotation de 18.000 t/mn, on mélange 100 ml de solution S_1 et 4,5 g de CO_3Na_2 utilisé comme capteur. On agite quelques minutes pour que le carbonate de sodium se dissolve.

Par l'entonnoir relié à la canalisation qui se trouve au milieu du couvercle du mixeur, on verse rapidement 100 ml de S_2 et on continue l'agitation trois minutes.

On ajoute ensuite progressivement (1 minute) 100 ml de HCl à 3% pour compléter la réaction; on poursuit l'agitation pendant deux minutes. Le polymère forme un précipité blanc que l'on filtre sur un verre fritté n° 4.

On lave avec 150 ml d'éthanol à 50% ou d'acétone à 50%. On répète deux fois cette opération avec de l'éthanol pur pour éliminer le dichlorure qui n'a pas réagi.

Pour faire disparaître les traces de NaCl présentes dans le polymère, nous avons employé une méthode "pseudo-chromatographique" : on introduit le polymère dans une colonne de chromatographie munie à sa base d'un verre fritté n°2 et on fait passer de l'éthanol à 50% en contrôlant par du nitrate d'argent la présence de NaCl jusqu'à obtention d'un test négatif ; ensuite on fait passer de l'éthanol pur (500 ml) dans la colonne.

Le polymère est séché sous vide à la température ordinaire pendant 48 heures puis à une température comprise entre 50°C et 60°C jusqu'à poids constant. On a obtenu un rendement de 98%.

II.2 - Préparation de poly $(\frac{+}{-})$, $(+)$, $(-)$ Me₂-10

On prépare des solutions aqueuses de diamino-1,2 propane

(⁺), (+) et (-) (0,25 mole/titre) (S₁) et de chlorure d'adipyle (0,2 mole/litre) dans le tétrachlorure de carbone (S₂).

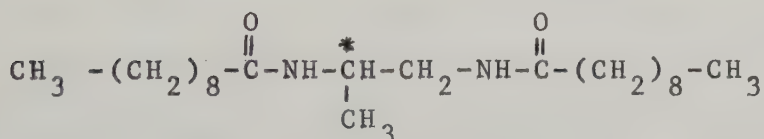
On place 100 ml de (S₁) et 3,8 g de CO₃Na₂ dans un mixeur ; puis on ajoute 80 ml de (S₂) et on suit la procédure II-1.

Rendement : 38-40%

II.3 - Préparation des poly (⁺), (+), (-)Me₂-4

On emploie la procédure II-2 à l'exception de la méthode de purification ; on utilise l'eau seulement à passer pour éliminer les impuretés, notamment le chlorure succinyle non réagi et hydrolysé à l'acide correspondant.

II.4 - Préparation des N,N' dicaproyl (-)diamino-1,2 propane (-)DCAP



D'une part, on place 144 g (0,02 mole) de diamino-1,2 propane dans un mixeur (procédure 1) avec 120 ml d'eau et 211 gr de NaHCO₃ (0,025 mole).

D'autre part, on dissout dans un erlenmeyer 9,5 g (0,05 mole) de chlorure de caproyle dans 100 ml de CCl₄.

La phase aqueuse est agitée à la vitesse maximale puis on y verse la solution de CCl₄ qui contient le chlorure de caproyl. On laisse ensuite le mixeur fonctionner à vitesse constante (18000 tours/minute). Un précipité blanc apparaît ; il est filtré, lavé à l'eau distillée plusieurs fois, puis dissous dans 25 ml d'éthanol en se servant d'un agitateur magnétique. Par addition lente d'eau, on fait apparaître des cristaux blancs qui, après recristallisation dans l'acétone, fondent à 138°C.

III - MESURES PHYSICO-CHIMIQUES ET SPECTROSCOPIQUES

III.1 - DRO

Les courbes de DRO ont été tracées à l'aide d'un spectropolarimètre "Spectropol I" FICA. Les trajets optiques utilisés varient de 0,01 à 0,5 dm de façon à opérer dans les meilleures conditions compte tenu du rapport :

$$\frac{\text{rotation optique du soluté}}{\text{densité optique du solvant}}$$

III.1.1 - DRO à variable

On pèse 45,8mg ($1,2 \times 10^{-3}$ mole) de modèle (-)DCAP dans des fioles jaugées de 20 cm³. Dans chacune des fioles, on ajoute un volume déterminé (0,05 cm³, 0,1 cm³, 0,2 cm³ etc...) d'une solution 0,48 M de CaCl₂ dans le méthanol. Le volume est ajusté à 20cm³ par du méthanol pur. On obtient des solutions de concentrations en modèle fixe ($C = 0,229 \text{ g}/100 \text{ cm}^3$ ou $6 \times 10^{-3} \text{ M}$) et de concentrations en CaCl₂ variables définies par τ .

Les courbes de DRO de ces solutions sont tracées avec une cuve de 0,5 dm de trajet optique.

III.2 - Spectres IR

Les spectres IR ont été enregistrés par un spectrophotomètre BECKMAN IR 7. Les échantillons sont passés en pastilles de KBr à 1%.

III.3 - Viscosités

Les viscosités ont été déterminées à l'aide d'un viscosimètre FICA type 52 000 à dilution automatique, équipé d'un capillaire de type Ubbelohde. Les solutions mères utilisées (4cm³) ont une concentration de 1%. Les déterminations de $[\eta_{sp}]$ sont faites pour

c , $\frac{2c}{3}$, $\frac{c}{2}$, $\frac{c}{3}$ et $\frac{c}{6}$.

La température est maintenue à $25^{\circ}\text{C} \pm 0,01^{\circ}$ à l'aide d'un thermostat à circulation à grand débit.

III.4 - Points de fusion

Les points de fusion et points de ramollissement des grandes et des petites molécules ont été déterminés à l'aide d'un bain chauffant KOFLER et d'un banc chauffant équipé d'un microscope polarisant.

III.5 - Analyse élémentaire

Les analyses CHN ont été effectuées à la fois au laboratoire de chimie organique de la Faculté des Sciences de PARIS et au Centre d'Analyses du CNRS à THIAIS.

IV - PREPARATION DU COMPOSE D'ADDITION (-)DCAP-CaCl₂ à l'état solide

0,4 g ($1,05 \times 10^{-3}$ mole) de modèle (-)DCAP sont pesés dans un bécher bien sec. On ajoute 20 cm³ de méthanol pur dans lequel une partie du modèle se dissout.

L'addition de 2cm³ (1×10^{-3} mole) de solution 0,5 M de CaCl₂ dans le méthanol provoque la dissolution du reste du modèle. Le mélange est évaporé lentement à l'abri de l'humidité dans un dessiccateur renfermant du silicagel. Au bout de 24 heures, on récupère une substance blanche pulvérulente qui est laissée à l'étuve à vide à 50°C pendant 1 heure pour éliminer les dernières traces de méthanol. La poudre obtenue est lavée deux fois par 10cm³

d'acétone chaud qui dissolvent le modèle non complexé en excès ainsi qu'une petite partie du complexe nettement moins soluble.

Après filtration, on récupère 0,495 g de cristaux blancs relativement peu hygroscopiques dont la teneur en CaCl_2 est de 1,1 CaCl_2 par molécule de modèle et le point de fusion mal défini se situe nettement au dessus de 220°C .

V - FRACTIONNEMENT

V.1 - Précipitation des fractions

Dans un bécher de 3 litres thermostaté à 25°C et équipé d'un agitateur, on introduit une solution de 5 g de poly Me,2-10 dans 500 ml d'éthanol + CaCl_2 (2M).

Après obtention d'un équilibre de température à 25°C , on ajoute lentement, et sous agitation vigoureuse, 25ml d'éthanol pur. On maintient le mélange à 25°C pendant 6 heures, puis on transvase la solution surnageante soit en la pipetant, soit en la vidant directement dans un autre bécher.

Au fond du bécher et sur les parois, il reste une couche visqueuse. Par rinçage avec de l'éthanol, cette couche devient blanche. Elle est récupérée avec une spatule, ou un couteau, lavée par 50 ml d'éthanol et filtrée sur un verre frité n°4. Le lavage est répété trois fois. Les fractions recueillies dans un dessiccateur sont séchées sous vide pendant 48 heures puis sous vide à 60°C pendant 48 heures. Malgré le séchage, il demeure une faible quantité de solvant occlu dans le polymère. Ce reste de solvant n'est éliminé que par chauffage au dessus de 120°C pendant plusieurs heures. Le polymère qui était transparent devient alors opaque.

V.2 - Dosage du Ca^{++} lié

- Mode opératoire

Nous avons utilisé une méthode dérivée de celle décrite dans "Méthodes d'analyses complexométriques" E. MERCK, A.G. DARMSTADT (2eme édition p. 31).

L'échantillon d'amide ou de polyamide renfermant du calcium n'étant pas soluble dans l'eau, on le dissout dans une petite quantité d'acide formique pur ou de solution méthanol + KCl saturée. On ajoute ensuite de l'eau (environ 150 ml) qui provoque la précipitation de la partie amidée tout en laissant le calcium en solution. Le pH est rendu basique par addition d'ammoniaque concentrée et 1 à 2 comprimés indicateur sont introduits dans le mélange. On verse l'EDTA jusqu'à ce que la couleur vire du rouge au vert à la goutte près.

- Calcul du taux de Ca^{++} par motif de polyamide

soit M la masse résiduelle du motif monomère

m la prise d'échantillon

T le titre de la solution d'EDTA

et v le volume versé jusqu'au virage rouge $\longrightarrow$ vert

nombre de Ca^{++} dans échantillon $= Tv$

masse de Ca^{++} dans échantillon $= 40 Tv$

masse de polymère dans échantillon $= m - 40 Tv$

nombre de motif monomère dans échantillon $= \frac{m - 40 Tv}{240}$

$$\text{d'ou} \quad = \frac{\text{Ca}^{++}}{\text{mol. motif}} = \frac{Tv}{\frac{m - 40 Tv}{240}} = \frac{240 Tv}{m - 40 Tv}$$

V.3 - Dosage de chlore

Le dosage de chlore a été fait par la méthode de CHARPENTIER-VOLHARD (46) (titrage par le thiocyanate en présence de chromate de potassium).

R E S U M E

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés d'un polyamide optiquement actif non stéréorégulier en utilisant les phénomènes d'activité optique et en particulier la dispersion de la rotation optique (DRO) comme moyen d'investigation.

Son origine se situe au niveau des conclusions de la thèse de VERT, réalisée précédemment au laboratoire, et selon lesquelles, en absence de structure secondaire, la DRO doit apporter de précieux renseignements sur les interactions des macromolécules avec d'autres particules (ions, petites molécules ou macromole).

Le mémoire est divisé en cinq chapitres.

CHAPITRE I - SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DU POLY (-)Me,2-10

Une série de polyamides aliphatiques portant un carbone asymétrique par motif monomère, est préparée à partir des isomères du diamino-1,2 propane et de dichlorures carboxyliques (succinyle, adipyle et sébacyle) par la méthode interfaciale avec agitation.

On prépare également le N-N' dīcaproyl (-)diamino-1,2 propane dont l'utilisation comme modèle du motif monomère isolé permet de distinguer les propriétés optiques dues au motif de celles dues à la nature macromoléculaire du polymère étudié.

Les polymères et les modèles sont caractérisés par leurs analyses élémentaires et par leurs spectres IR. D'après les résultats, le polysébacamide du (-)diamino-1,2 propane est sélectionné pour la suite du travail.

Sa viscosité est étudiée dans divers solvants : m-crésol, méthanol + KCl et + CaCl₂, acide formique.

Dans l'acide formique à 98%, les fonctions amide s'ionisent, ce qui fait apparaître un effet polyélectrolytique.

La viscosité réduite augmente considérablement aux faibles concentrations. Cette augmentation est due à l'extension de la macromolécule provoquée par les répulsions des charges apparues.

L'influence du formiate de sodium et de l'eau est décrite. L'ionisation subsiste en présence de formiate 2M mais elle disparaît par addition de 5% d'eau.

CHAPITRE II - ANALYSE DE L'ACTIVITE OPTIQUE DU POLY (-)Me,2-10

On trace les courbes de DRO du poly (-)Me,2-10 en solution dans les solvants du chapitre précédent. Elles sont analysées par l'équation de DRUDE à un terme.

Dans le m-crésol, la DRO est simple. Dans l'acide formique elle est complexe mais on peut la considérer comme simple en 600 et 300 nm. Dans le méthanol + CaCl_2 ou + KCl , elle est complexe.

Les DRO complexes sont analysées par l'équation de MOFFITT.

Dans le méthanol + sels minéraux, la DRO complexe résulte de la présence de deux effets COTTON de signes opposés.

D'après VERT, ce phénomène ne peut s'interpréter que par un effet de solvant ou une interaction avec le sel dissout, l'hypothèse d'une structure secondaire régulière étant écartée par la nature désordonnée du polyamide étudié.

CHAPITRE III - ETUDE DE L'ACTIVITE OPTIQUE D'UN MODELE : le N-N' dicaproyl diamino-1,2 propane

On décrit l'activité optique du modèle (-)DCAP en solution dans le m-crésol, l'acide formique à 90% et dans le méthanol + KCl et + CaCl_2 .

Les résultats confirment les interprétations précédentes, en particulier l'attribution des DRO complexes aux seules propriétés

du motif monomère qu'elles soient physico-chimiques ou chimiques. L'activité optique en présence de sels minéraux est approfondie. On étudie en particulier l'influence de la nature de l'alcool, de la nature de l'anion et du cation. Les sels alcalins ne provoquent que de faibles variations sur les DRO de même que le chlorure de Mg; par contre, les chlorures de strontium et de calcium provoquent une inversion de signe.

CHAPITRE IV - INTERACTIONS DE CaCl_2 AVEC LE MODELE EN SOLUTION ET A L'ETAT SOLIDE

Les DRO du modèle et du polyamide dans les solutions $\text{MeOH} + \text{CaCl}_2$ ne peuvent s'expliquer que par la formation d'un complexe entre le sel et le substrat amidé.

On met en évidence l'équilibre de formation en solution par ses conséquences sur la DRO. Le complexe est isolé et sa composition est déterminée. La constante de l'équilibre en solution est calculée à partir des données de rotation optique.

Nous sommes en présence d'un composé d'addition de type "donneur-accepteur" dont la formule brute est $(-)\text{DCAP}, \text{CaCl}_2$.

Les spectres IR du modèle libre et du complexe sont comparés. Les conclusions sont étendues au polymère.

CHAPITRE V - INTERACTIONS DE CaCl_2 AVEC LE POLYAMIDE A L'ETAT SOLIDE

Le polyamide complexé avec le chlorure de calcium est isolé par addition de méthanol pur à une solution du polymère dans $\text{MeOH} + \text{CaCl}_2$. On récupère plusieurs fractions qui ont la même composition en CaCl_2 mais qui diffèrent par la masse moléculaire.

La présence du sel sur la macromolécule modifie son spectre IR et augmente considérablement sa température de ramollissement.

Revenant à l'interprétation de la DRO complexe des solutions de polyamide en présence de CaCl_2 , on trouve qu'une partie seulement

des fonctions amide est complexée. On est alors en présence d'une macromolécule constituée de motifs non complexes ayant une DRO positive et des motifs complexés ayant une DRO négative.

Dans ces conditions, la DRO qui résulte de l'addition de deux contributions partielles de signes opposés apparaît complexe. Ainsi l'interaction du sel avec le polymère se traduit par l'apparition d'une DRO complexe et non par sa disparition comme pour les poly- -amino acides.

Dans un souci de généralisation et d'ouverture vers l'avenir, on peut signaler que les additions du type "donneur-accepteur" mises en évidence par le modèle et le polymère, tous deux de type amide, ne sont pas spécifiques ; de nombreuses fonctions oxygénées (aldéhyde, acétone, esters, etc ...) sont susceptibles de donner des composés d'addition avec les sels minéraux ; par conséquent, on peut penser que la plupart des polymères porteurs de ces fonctions seront susceptibles de présenter des phénomènes d'interaction de même type.

De semblables polymères optiquement actifs sont maintenant disponibles.

Il ne fait aucun doute que l'étude de ces interactions constituera un vaste domaine nouveau d'exploration de la chimie macromoléculaire.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) - M. VERT Thèse Doctorat d'Etat Rouen 6.6.1969
- (2) - M. VERT et E. SELEGNY Bulletin de la Société Chimique de France n°2 p. 664-70 (1971)
- (3) - M. VERT et E. SELEGNY En cours de parution à Europe Poly-J
- (4) - SOGOMONYANTS Zh-S and M.V. VOLKENSHTAIN Bull. acad. Sci. U.R.S.S. Div. Chim. Sci. 1957 Bureau english translation
- (5) - J.H. BROWSTER J. Am. Chem. Soc. 73 366 (1951)
- (6) - C.G. OVERBERGER et H. JABLONER J. Am. Chem. Soc. 85 3421 (1963)
- (7) - D. FLES et V. SEKE Chim. Ind. 97 1699 (1967)
- (8) - C. OVERBERGER et G.M. PARKER J. Polym. Sci. C 22 387 (1968)
- (9) - C.G. OVERBERGER et T. TAKEOSHI Macromolecules (1) 1, 7 (1968)
- (10) - C.G. OVERBERGER G. MONTAUDO Y. NISHIMURA, J. SEBENDA et R.A VENESKI Polym. Lett. 7, 219 (1969)
- (11) - C.G. OVERBERGER, G. MONTAUDO, M. MIZUTORI, J. SEBENDA et R.A VENESKI Polym. Lett. 7, 225 (1969)
- (12) - K. SAOTOME et R.C. SCHULTZ Makromol. Chem. 109, 239 (1967)
- (13) - R.C. SCHULTZ et R.H. JUNG Makromol. Chem. 116, 190 (1968)
- (14) - D. FLES, V. SEKE et M. DADIC J. Polym. Sci. C, 22, 971 (1969)
- (15) - V. CRESCENZI, V. GIANCOTTI et F. QUADRIFOGLIO, Makromol. chem. 120, 220 (1968)
- (16) - V. CRESCENZI, V. GIANCOTTI et F. QUADRIFOGLIO, Makromol. chem. 120, 220 (1968)
- (17) - P. DRUDE (Lehrbuch der optik) HIRZEL, Leipzig (1900)
- (18) - W. MOFFITT J. Chim. Phys., 25 467 (1956)
- (19) - W. MOFFITT and J.T. YANG Proc. Natl Acad. Sci. 42, 596 (1956)
- (20) - J.T. YANG dans "Poly- α -amino acides" G.D. FASHMAN ed. M. DEKKER inc. New-York p. 287 (1967)

- (21) - K.J. LIU, J.S. LIGNOSKI and R. ULMAN ACS Polymer preprints 6 904 (1965)
- (22)- R. KULKARNI and H. MORAWETS J. Poly Sci. 54 491 (1961)
- (23) - M. GOODMAN and A. ABE J. Poly. Sci. 59 573 (1962)
- (24) - M. GOODMAN and A. ABE J. Poly. Sci. A-1, 2193 (1963)
- (25) - M. GOODMAN and A. ABE J. Poly Sci. A-2, 3491 (1964)
- (26) - M. GOODMAN and K.J. KLARK M.A STAKE and A.ABE Makromol. chem. 72 131 (1964)
- (27) - E. SELEGNY, N. THOAI et M. VERT Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas 88 (8) (1969)
- (28) - P.W. MORGAN " Condensation polymers" Int. Sci. Pub. J. WELLY & Son - 1965
- (29) - E. SELEGNY M. VERT M. RASOUL HAMOUD Tetra hedron letters n°4 235-237 (1969)
- (30) - F.P DWYER F.L GARVAN et SCHULMANN J. Am. Chem. Soc. 8 290 (1958)
- (31) - H.K HALL J. Am. Chem. Soc. 77 5993-96 (1955)
- (32) - L. VALENTINE J. Poly Sci Vol. XXIII, 297-314 (1957)
- (33) - P.R SAUNDERS J. Poly Sci. Part.-A, 131-139 (1962)
- (34) - P.R. SAUNDERS J. Poly Sci Part.-A V-2 3755-61 (1964)
- (35) - E. SELEGNY M. VERT M. RASOUL HAMOUD Journée de chimie Organique - ORSAY - Septembre 1970
- (36) - P. DOTY, A. AWADA, J.T YANG and E.R. BLOUT J. Poly. Sci. 23 851 (1957)
- (37) - T.M LOWRY "Optical Rotary Power" Longmans Green, LONDON (1935)
- (38) - A.I. VOGEL "A text book of practical organic chemistry" Longmans, Green and Co LONDON - NEW-YORK - TORONTO third edition 1956

- (39) - G. TITHERLEY J. Chem. Soc. 79 403 (1901)
- (40) - J. BELLO et R.H. BELLO Nature 194 681 (1962)
- (41) - I. LINDQUIST "Inorganic adducts of oxo-compounds" SPRINGER - VERLAG - OHG Berlin, Gottingen, Heidelberg (1963)
- (42) - TOMOHIKO ASAHARA and NAOYA YODA J. Poly. Sci. , part. A-1 vol.6, 2477-87 (1968)
- (43) - J. BELLO, D. HAAS et H.R. BELLO Biochemistry 5, (8) 2539 (1966)
- (44) - E. SELEGNY, M. VERT et M. RASOUL HAMOUD Journées de chimie organique - ORSAY - 15-18 septembre 1970 Bull. Soc. Chim. de France N° 11 b p.51
- (45) - E. MERCK A.G. DARMSTADT Méthodes d'analyses complexométriques par les titriplex - Waltherdruck, Frankfurt
- (46) - G. CHARLOT La méthode de la chimie analytique analyse quantitative minérale - MASSON & Cie (1966) p. 481
- (47) - G. D. FASHMANN "Methods in Enzymology" P. Colowick et N.O Kaplan ed. Acad. Press., New-Yord p. 947 (1963)

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
INTRODUCTION.....	1
BIBLIOGRAPHIE	4
CHAPITRE I	9
I - Introduction	9
II - Synthèse	9
II.1 - Choix des intermédiaires	9
II.1.1 - Diamino-1,2 propane	9
II.1.2 - Dichlorures carboxyliques ali- phatiques	10
II.1.3 - Polycondensation	10
III - Synthèse du modèle du motif des polyMe,2-10	12
IV - Caractérisation des polyamides Me,2-10 et de leur modèle (-)DCAP	13
IV.1 - Solvants	13
IV.2 - Absorption IR	14
V - Viscosités	14
V.1 - Comparaison des viscosités des poly (-), (+), (+)Me,2-10 dans divers solvants	14
V.2 - Viscosités dans l'acide formique .	17
V.2.1 - Acide formique à 98 %	17
V.2.2 - Dans l'acide formique en présence d'eau	19
V.2.3 - Dans HCOOH-HCOONa 2M/1	19
VI - Conclusions	20
CHAPITRE II	21
Analyse de l'activité optique du poly (-)Me,2-10	
INTRODUCTION	21
I - Courbes de DRO du poly (-)Me,2-10 dans divers solvants	22

	<u>page</u>
I.1 - Description	22
I.2 - Analyse des courbes de DRO dans l'équation de DRUDE à un terme	24
I.3 - Analyse des DRO complexes par l'équation de MOFFITT	26
II - DRO dans l'acide formique	28
II.1 - Dispersion rotatoire dans l'acide formique à 98% en fonction de la concentration	29
II.2 - Dispersions rotatoires dans l'acide formique à 70% en fonction de la concentration	31
II.3 - Influence de l'eau sur les courbes de DRO dans l'acide formique à concentration constante	34
CONCLUSIONS	35
CHAPITRE III	37
I.- DRO du modèle (-)DCAP dans divers solvants .	37
I.1 - Description des courbes de DRO	37
I.2 - Analyse des DRO par l'équation de DRUDE à un terme	39
II - DRO du modèle (-)DCAP dans les alcools en présence de sels minéraux	41
II.1 - Influence de la nature de l'alcool .	42
II.2 - Influence de l'anion du sel minéral	43
II.3 - Influence du cation du sel minéral .	46
II.3.1 - Cations monovalents alcalins	46
II.3.2 - Cations bivalents	47
CONCLUSIONS	49
CHAPITRE IV	51
Interactions de CaCl_2 avec le modèle en solution et à l'état solide.	
I - Mise en évidence de l'addition de CaCl_2 sur le modèle	53

	<u>page</u>
I.1 - Résultats	53
I.1.1 - Influence de la concentration en CaCl_2 à concentration en modèle fixe	53
I.1.2 - Influence de la concentration à τ constant	54
I.1.3 - Influence de l'eau à τ et à concentration en modèle constant	55
I.2 - Discussion	56
II - Détermination de la composition du complexe	57
II.1 - Complexe à l'état solide	57
II.2 - Complexe en solution méthanolique	58
II.2.1 - Détermination de la constante d'association en solution	58
II.2.2 - Résultats expérimentaux	60
II.2.3 - Discussion	61
REMARQUES	63
III - Comparaison des spectres IR du composé d'addition (-)DCAP- CaCl_2 et du modèle (-)DCAP ...	63
IV - Conclusions	65
CHAPITRES V - Interactions de CaCl_2 avec le polyamide à l'état solide	67
I - Obtention de composé d'addition polyamide + CaCl_2	69
I.1 - Précipitation fractionnée	69
II - Caractérisation des diverses fractions précipitées	70
II.1 - Analyse, fusion et viscosités	70
II.2 - Dispersions rotatoires	71
II.3 - Spectres IR	71
III - Conclusions	74
CONCLUSIONS GENERALES	75
PARTIE EXPERIMENTALE	78

I - Préparation des intermédiaires	78
I.1 - Diamino-1,2 propane	78
I.2 - Dédoublément	78
I.3 - Chlorures carboxyliques	79
II - Polycondensation	79
II.1 - Poly ($\frac{+}{-}$), (+), (-)Me,2-10	79
II.2 - Préparation de poly ($\frac{+}{-}$), (+), (-)Me,2-10	80
II.3 - Préparation des poly ($\frac{+}{-}$), (+), (-)Me,2-4	81
II.4 - Préparation des N,N' dicaproyl (-) diamino-1,2 propane (-)DCAP	81
III - Mesures physico-chimiques et spectroscopiques	82
III.1 - DRO	82
III.2 - Spectres IR	82
III.3 - Viscosités	82
III.4 - Points de fusion	83
III.5 - Analyse élémentaire	83
IV - Préparation du composé d'addition (-)DCAP - CaCl ₂ à l'état solide	83
V - Fractionnement	84
V.1 - Précipitation des fractions	84
V.2 - Dosage de Ca ⁺⁺ lié	85
V.3 - Dosage de chlore	86
RESUME	88
BIBLIOGRAPHIE	93
TABLES DES MATIERES	96

